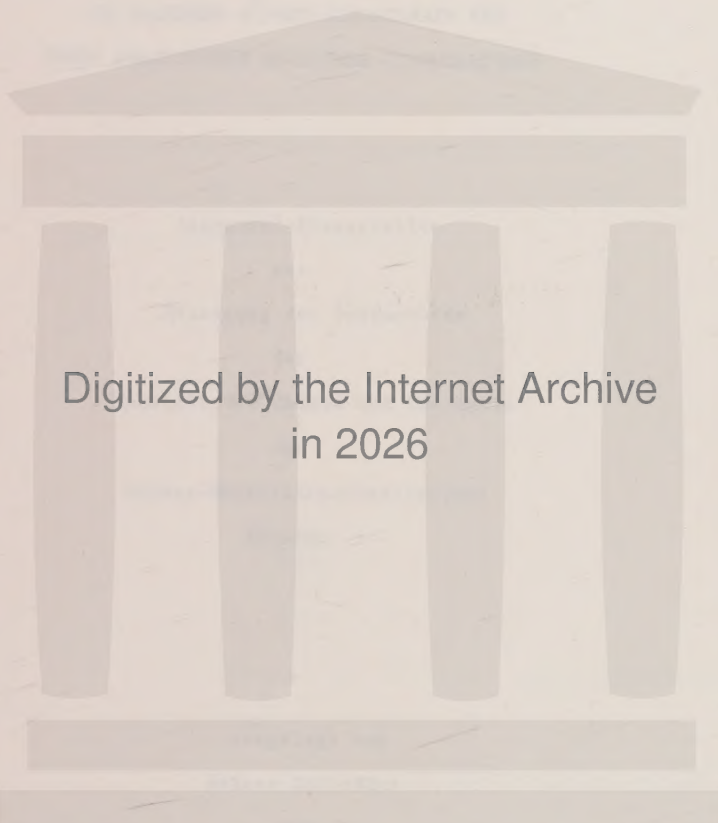


ÜBER BINDUNGSVERHÄLTNISSE
(ANHAND VON IR-INTENSITÄTSMESSUNGEN)
IN PLANAREN d^8 -METALLKOMPLEXEN
UND DEREN REAKTIVITÄT
GEGENÜBER CYANOOLEFINEN

Rainer Schlodder

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553809_0015

ÜBER BINDUNGSVERHÄLTNISSE
(ANHAND VON IR-INTENSITÄTSMESSUNGEN)
IN PLANAREN d^8 -METALLKOMPLEXEN UND
DEREN REAKTIVITÄT GEGENÜBER CYANOOLEFINEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Rainer Schlodder

aus
Proschim

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 7.2.1973

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke
ich herzlich für seine verständnisvolle Anlei-
tung, die vielen Anregungen und die großzügige
Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	IR-Intensitätsmessungen	3
2.1	Physikalische Grundlagen	3
2.2	Mathematische Beschreibung einer Absorptions- bande	5
2.3	Methoden zur Ermittlung der integralen Intensität	8
2.4	Normierung der variablen Größen des Spektral- apparates in Abhängigkeit von der Bandenbreite	10
2.5	Flügelkorrekturen (wing-correction) und Inte- grationsgrenzen	13
3.	Integrale Intensität der ν CO-Valenzschwingung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und der ν CN- -Valenzschwingung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$	15
3.1	Die π -aciden Liganden CO und CN	15
3.1.1	MO-Modell des Kohlenmonoxids	15
3.1.2	Einfluß der Metall-CO σ - und π -Bindung auf die Bindungsstärke bzw. Frequenz des CO-Liganden	16
3.1.3	Einfluß der Metall-CO σ - und π -Bindung auf die integrale Intensität der ν CO-Valenz- schwingung	18
3.2	MO-Bindungsmodell für quadratisch, planare d^8 -Komplexe	21
3.3	Meßergebnisse	24
3.4	Diskussion der Meßergebnisse	26
3.5	Reaktivität der planaren Iridium(I)- und Rhodium(I)-Komplexe gegenüber π -aciden Ole- finen und die Stabilität der Addukte in Abhängig- keit vom anionischen Liganden	34
4.	Isostrukturelle, planare d^8 -Komplexe des Iridiums	42

4.1	Die Imido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = Succinimid, Phthalimid)	45
4.2	Trans-Dicyanoketeniminato-(carbonyl)-bis- (triphenyl-phosphin)-iridium(I)	47
4.3	Trans-Dicyanamido-(carbonyl)-bis (triphenyl- phosphin)-iridium (I)	48
4.4	Trans-Hydrogencyanamido-(carbonyl)-bis- (triphenylphosphin)-iridium (I)	51
4.5	μ -Carbodiimido-bis [(carbonyl)-bis- (triphenylphosphin)-iridium(I)]	54
5.	Reaktion der planaren d^8 -Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ (M = Rh, Ir) mit neutralen und anionischen Cyanoolefinen	60
5.1	Umsetzung mit den neutralen π -aciden Olefinen Tetracyanoäthylen (TCNE), Fumarsäuredinitril(FDN) und Acrylnitril (AN)	61
5.1.1	Bildung von Additionsverbindungen	61
5.1.2	Austausch der anionischen Liganden	64
5.1.3	Bildung von Tetrazolato-Komplexen	66
5.2	Umsetzungen mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid (TCNE $^{\cdot-}$)	67
6.	Integrale Intensität der antisymmetrischen νN_3 -Valenzschwingung von Azido-Komplexen des Platins und Palladiums	79
7.	Experimenteller Teil	81
7.1	IR-Intensitätsmessungen	81
7.1.1	Die variablen Größen des Spektralapparates	81
7.1.2	Ergebnisse der zur Überprüfung der Schubert'schen Beziehung durchgeführten Untersuchungen	82
7.1.3	Aufnahme der Spektren	84
7.2	Darstellung der beschriebenen Komplexe	88
7.2.1	Allgemeine Vorbemerkungen	88

7.2.2	Planare d^8 -Komplexe des Iridiums vom Typ (Ph_3P) $_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand)	89
a)	Darstellung von (Ph_3P) $_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = Br, J, NCO, NGS, N_3 , Succinimid, Phthalimid, $\text{NCC}(\text{CN})_2$, $\text{NCN}(\text{CN})$, NCNH)	89
b)	Cyano-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)- iridium(I)	89
c)	μ -Carbodiimido-bis [(carbonyl)-bis- (triphenylphosphin)-iridium(I)]	90
7.2.3	Darstellung der Additionsverbindungen (Ph_3P) $_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ -Olefin (Olefin = Tetracyano- äthylen, Fumarsäuredinitril, Acrylnitril)	91
7.2.4	Darstellung der TCNE-Addukte (Ph_3P) $_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ aus (Pn_3P) $_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ (M = Ir, X = NO, N_3 ; M = Rh, X = N_3) und TCNE	94
a)	Cyano-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis- (triphenylphosphin)-iridium	94
b)	Cyano-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis- (triphenylphosphin)-rhodium	95
7.2.5	(Cyanovinyl-tetrazolato)-(carbonyl)-bis- (triphenylphosphin)-rhodium(I)	95
7.2.6	Umsetzungen mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid ($\text{TCNE}^{\cdot -}$)	95
a)	μ -Tetracyanoäthylendiido-bis [(carbonyl)- bis(triphenylphosphin)-iridium(I)]	96
b)	μ -1.1.2.3.4.4.-Hexacyanobutendiido-bis- [(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)]	97
c)	Chloro-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis- (triphenylphosphin)-iridium	98
d)	Cyano-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis- (triphenylphosphin)-iridium	98
e)	μ -1.1.2.3.4.4.-Hexacyanobutendiido-bis- [(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-rhodium(I)]	99

f)	Cyano-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis-(triphenylphosphin)-rhodium	100
g)	Trans-Dicyano-bis(triphenylphosphin)-platin(II)	100
7.2.7	Umsetzungen mit 1.1.2.2. Tetracyanoäthan (H ₂ TCNE)	101
a)	Trans-Hydrido-cyano-bis(triphenylphosphin)-platin(II)	101
b)	Hydrido-dichloro-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium	101
8.	Literaturverzeichnis	
9.	Zusammenfassung	

1. EINLEITUNG

Das IR-Spektrum eines Moleküls liefert drei Informationen:

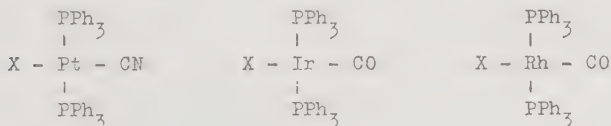
Zahl und Lage der Schwingungen
 Intensität der Absorptionen
 Form der Banden.

Qualitative Aussagen über die Intensität einer Absorption werden sehr häufig gemacht; quantitative Messungen dagegen sind, besonders in der metallorganischen Chemie, noch recht selten. Die Ursache dafür ist in theoretischen und meßtechnischen Schwierigkeiten ¹⁾²⁾ zu suchen.

Nach Arbeiten von Peck ³⁾⁴⁾⁵⁾ und Noack ⁶⁾ können aus den Intensitäten der charakteristischen ν CO-Valenzschwingungen von Metallocarbonylen vielfältige Informationen über elektronische und geometrische Verhältnisse im Molekül erhalten werden.

Arbeiten von Brown ⁷⁾⁸⁾ und Jones ⁹⁾ zeigen, daß die absoluten Intensitäten von π -aciden Liganden wie -CO und -CN einen Rückschluß auf den π - und σ - Bindungsanteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung zulassen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Intensität von π -aciden Liganden wie -CO und -CN in Abhängigkeit vom transständigen anionischen Liganden in den planaren isosteren Komplexen



gemessen.

Die Abstufung der Intensitäten wird mit der unterschiedlichen Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber kleinen Molekülen wie Tetracyanoäthylen (TCNE), Fumarsäuredinitril (FDN), Acrylnitril (AN) und Sauerstoff verglichen.

Im Zusammenhang mit den spektroskopischen Untersuchungen werden neue Komplexe vom "Vaska"-Typ mit den ambivalenten anionischen Liganden Hydrogencyanamid, Carbodiimid, Dicyanamid, Tricyanamid und cyclischen Imiden dargestellt. Ferner wird die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid ($\text{TCNE}^\cdot$) beschrieben.

2. IR - INTENSITÄTSMESSUNGEN

2.1 Physikalische Grundlagen

Durchquert ein paralleles, monochromatisches Lichtbündel eine homogene Lösung, gilt für die Schwächung der Intensität das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$-dI = \epsilon_v \cdot c \cdot I \cdot dl \quad (1)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon_v c l} \text{ bzw. } \epsilon_v = \frac{1}{cl} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_v \quad (2)$$

I_0 ist die einfallende, I die durchgelassene Strahlungsintensität, ϵ_v der von der Wellenlänge abhängige Extinktionskoeffizient, l die Dicke der durchstrahlten Schicht und c die Konzentration.

Integriert man über den Bereich einer Absorptionsbande, erhält man die integrale Intensität A :

$$A = \int_{\text{Bande}} \epsilon_v dv = \frac{1}{cl} \int_{\text{Bande}} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_v dv \quad (3)$$

Aus der Wellenmechanik ⁽¹⁾ leitet sich für die integrale Intensität einer nicht entarteten Normalschwingung näherungsweise folgende Beziehung ab:

$$A_k = \frac{N\pi}{3c} \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} \right)^2 \quad (4)$$

N : Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit

c : Lichtgeschwindigkeit

Q_k : k^{te} Normalkoordinate

μ_g : Komponente des Dipolmomentes in Richtung g ($g = x, y$ od. z)
entsprechend der Aktivität der Normalkoordinate Q_k

Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen $\frac{\partial \mu_g}{\partial q_k}$ und damit der integralen Intensität und dem Dipolmoment μ_g selbst. Im allgemeinen wird jedoch gefunden, daß die Intensität der Absorption um so größer ist, je polarer die entsprechende Bindung ist ¹¹⁾.

Die Beziehung (4) kann für die ν CO-Valenzschwingung in Carbonyl-komplexen näherungsweise so vereinfacht werden, daß die integrale Intensität A nur von der Ableitung des Dipolmomentes der M-CO-Gruppe, der Geometrie des Moleküls und der Koppelung der ν CO-Streck-schwingungen bestimmt wird.

Über die L-Matrix sind Symmetrie- und Normalkoordinaten S_j bzw. Q_k miteinander verknüpft: $Q_k = \sum_j L_{jk}^{-1} S_j$

Für die Ableitung des Dipolmomentes folgt dann:

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial Q_k} \right) = \sum_j L_{jk} \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial S_j} \right) \quad (5)$$

Nach Brown ⁷⁾ gilt für die spezifische Intensität S, definiert als die integrale Intensität pro CO-Gruppe unter der Voraussetzung, daß in dem Molekül die einzelnen Ableitungen des Dipolmomentes der M-CO-Gruppen gleich sind:

$$S = C \cdot \frac{1}{n} G_{tt} \cdot \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial S_j} \right) = \frac{1}{n} A \quad (6)$$

C ist ein konstanter Faktor und G_{tt} ist die inverse, reduzierte Masse der CO-Gruppe; n ist die Anzahl der CO-Gruppen im Molekül.

Die Grundlagen und bisherigen Ergebnisse über IR-Intensitätsmessungen an Metallcarbonylen wurden von Kettle und Paul¹²⁾ zusammenfassend dargestellt.

2.2 Mathematische Beschreibung einer Absorptionsbande

Der Verlauf der Funktion $\epsilon = f(\nu)$ für eine isolierte Bande läßt sich analytisch in geschlossener, einfacher Form nicht so beschreiben, daß er mit der vom Spektralapparat aufgezeichneten Kurve übereinstimmt. Es gibt vielmehr nur Näherungen²⁾, deren Güte von den zu Grunde gelegten Vorstellungen und Vereinfachungen abhängt.

Unter Vernachlässigung der apparativen Einflüsse auf die Bandenform haben sich als Grenzfälle die Darstellung der Extinktion $\left(\ln \frac{I_0}{I}\right)_\nu$ als Lorentz-Kurve -

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad (7)$$

ν_0 ist die Wellenzahl am Bandenmaximum, a und b sind Konstanten, die die maximale Extinktion $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu_0}$ und die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Bande bestimmen:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu_0} = \frac{a}{b^2} ; \quad \Delta\nu_{1/2} = 2b$$

Für die integrale Intensität ergibt sich daraus:

$$A_L = \frac{1}{c \cdot l} \int_{\text{Bande}} \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} d\nu = \frac{1}{c \cdot l} \cdot \frac{\pi a}{2b} = K \cdot \epsilon_{\nu_0} \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad (8)$$

$$K = 1,57$$

- und als Gauß-Kurve bewährt.

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_v = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{v_0} \exp\left(-\left(\frac{v-v_0}{\sigma}\right)^2\right) \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{\Delta v_{1/2}}{2\sqrt{\ln 2}} = 0,735 \cdot \Delta v_{1/2}$$

Für die integrale Intensität folgt:

$$A_G = \frac{1}{c l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{v_0} \int_{\text{Bande}} \exp\left(-\left(\frac{v-v_0}{\sigma}\right)^2\right) dv = K \cdot \epsilon_{v_0} \cdot \Delta v_{1/2} \quad (10)$$

$$K = 1,064$$

Einen Vergleich der beiden Bandenprofile zeigt Abb. 1:

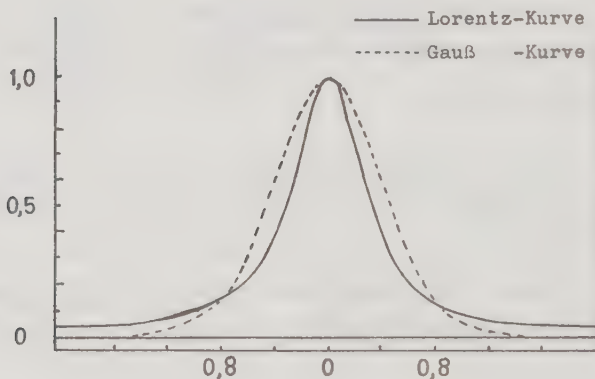


Abb. 1 Vergleich der Bandenprofile von Gauß- und Lorentz-Kurven bei gleicher Pik-Höhe und gleicher Fläche²⁾

Die tatsächlich beobachtete Bandenform liegt, besonders wenn die untersuchte Substanz in polaren Lösungsmitteln gelöst ist²⁾,

zwischen einer Lorentz- und einer Gauß-Kurve.

Bei endlichen Integrationsgrenzen (graphische Integration) unterscheidet sich die erfaßte Fläche für die beiden Kurventypen erheblich (Abb. 2).

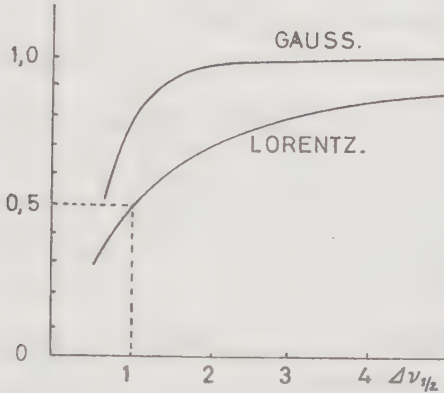
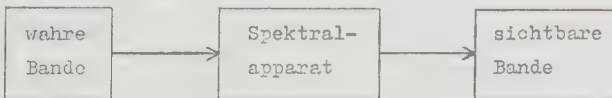


Abb. 2 Integrale Intensität in Abhängigkeit von den Integrationsgrenzen, angegeben in Vielfachen der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Bande.²⁾

Wesentlich unübersichtlicher wird der Sachverhalt bei Berücksichtigung der Verfälschungen der "wahren" Bande durch die apparativen Einflüsse:



Die variablen Größen des Spektralapparates, die einen Einfluß auf die Bandenform und damit auch auf die Intensität haben, sind:

spektrale Spaltbreite (cm^{-1})

RC - Zeitkonstante (sec)

Registriereschwindigkeit ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$)

2.3 Methoden zur Ermittlung der integralen Intensität

Zur Ermittlung der "wahren" integralen Intensität, frei von apparativen Einflüssen, wurden mehrere Wege vorgeschlagen. Die wichtigsten werden kurz skizziert:

a) Numerische Integration (Ramsay ¹³), Cabana und Sandorfy ¹⁴)

Der Absorptionsbande werden charakteristische Größen - Bandenbreite und Maximaextinktion - entnommen und mit der Annahme, daß es sich bei der aufgezeichneten Bande um eine Lorentz-Kurve handelt, wird die Intensität unter Verwendung berechneter, tabellierter Korrekturen für endliche Spaltbreite bestimmt (Kombination der Lorentzfunktion mit einer triangularen Spaltfunktion). Im Fall symmetrischer Kurven, die sich aber nicht als Lorentzfunktion darstellen lassen, betragen die Abweichungen gegenüber den anderen Verfahren bis zu 20 %. Die numerische Integration kann nicht auf sich überlappende Banden angewendet werden.

b) Extrapolationsmethoden (Wilson - Wells ¹⁵), Bourgin ¹⁶)

Die Absorptionsbande wird in "Extinktion" oder "Transmission"

aufgenommen und die beobachtete integrale Intensität durch graphische Integration (z.B. Planimetrieren, Auswiegen des ausgeschnittenen Kurvenzuges) bei verschiedenen Konzentrationen oder Schichtdicken bestimmt. Man erhält dann die wahre integrale Intensität durch Extrapolation auf $c \cdot d \longrightarrow 0$. Voraussetzung ist, daß die einfallende Strahlungsenergie über die Spaltbreite und das Auflösungsvermögen über die Bandenbreite konstant ist. Große Schwierigkeiten bereiten die Integrationsgrenzen, denn die graphische Integration der Bande kann nur in einem begrenzten Wellenzahlbereich zu beiden Seiten des Maximums ausgeführt werden, so daß die theoretisch sich bis ins Unendliche erstreckenden Ausläufer nicht erfaßt werden (Abb. 1,2).

Mit der Annahme, daß die aufgezeichnete Bande einer Lorentz-Kurve entspricht, berechnete Ramsay¹⁾¹³⁾ Korrekturen für die bei der Integration vernachlässigten Bandenausläufer (wing-correction).

Das Problem wird dadurch jedoch nicht zufriedenstellend gelöst¹⁷⁾, da die Bandenform selten einer reinen Lorentz-Kurve entspricht. Viele Autoren verzichteten daher unter Angabe der Integrationsgrenzen auf eine Flügelkorrektur.

c) Direkte graphische Integration

Rossi, Levy und Haeusler¹⁸⁾ konnten zeigen, daß bei sehr guten Auflösungsvermögen des Spektralapparates (das Verhältnis der spektralen Spaltbreite (S) zur Halbwertsbreite der Bande $\ll 1/20$)

die Absorptionsbande in unverzerrter Form erhalten wird und man somit die wahre integrale Intensität direkt durch graphische Integration erhält. Das Problem der Flügelkorrekturen bleibt allerdings bestehen.

2.4 Normierung der variablen Größen des Spektralapparates in Abhängigkeit von der Bandenbreite

In den meisten Arbeiten über IR-Intensitätsmessungen wurde die optimale Einstellung des Spektralapparates (Wahl der geeigneten variablen Apparategrößen) empirisch ermittelt. Ziel von Reihenversuchen war es, die Bande mit möglichst geringen Verzerrungsfehlern (d.h. hoher Auflösung) und brauchbarer Geschwindigkeit bei einem günstigen Signal / Rausch-Verhältnis aufzunehmen.

In einer Untersuchung "Über die unvermeidlichen Fehler bei der Registrierung von Spektren" kam Schubert¹⁹⁾ zu dem Ergebnis, daß die Registrierbedingungen bei Spektralapparaten mit RC-Filter der Beziehung:

$$\frac{RC - \text{Zeitkonstante} \times \text{Registrierergeschwindigkeit}}{\text{spektrale Spaltbreite}} = 0,25 = Z \quad (11)$$

genügen sollten, um das Spektrum mit einem möglichst geringen Gesamtfehler aufzuzeichnen.

In Reihenversuchen (Messung der Intensität der ν CO-Valenschwingung von Molybdänhexacarbonyl in n-Hexan) wurde die Verwendbarkeit dieser Beziehung für die Messung der integralen Intensität überprüft.

Die Registrierbedingungen wurden wie folgt variiert:

- a) Variation der RC-Zeitkonstanten und der Registriergeschwindigkeit bei konstanter spektraler Spaltbreite ($Z = 0,25$):

Die Bandenparameter - Intensität, Halbwertsbreite und Maximaextinktion - bleiben innerhalb der Fehlergrenze konstant.

- b) Variation der spektralen Spaltbreite. Die RC-Zeitkonstante und die Registriergeschwindigkeit wurden frei gewählt ($Z = 0,25$):

Die Intensität bleibt innerhalb der Fehlergrenze konstant. Die Halbwertsbreite ($\Delta \nu_{1/2}$) nimmt jedoch mit besserer Auflösung stark ab, die Maximaextinktion $\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\nu_0}$ zu. Man sieht hier die Notwendigkeit, das Verhältnis von spektraler Spaltbreite zur Halbwertsbreite ($\Delta \nu_{1/2}$) innerhalb einer Meßreihe konstant zu halten, falls vergleichende Aussagen über die Halbwertsbreite und Maximaextinktion der Banden gemacht werden sollen.

- c) Variation der Registriergeschwindigkeit. RC-Zeitkonstante und spektrale Spaltbreite wurden konstant gehalten. Die Apparateparameter genügen somit nicht der obigen Beziehung (11):

$Z > 0,25$ Die Bande wird breiter und flacher. Geringfügige Änderungen der Registriergeschwindigkeit haben jedoch keinen Einfluß auf die Intensität.

$Z < 0,25$ Der Einfluß auf die Bandenparameter ist sehr gering und liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Die Versuche zeigen, daß die Festlegung der Registrierbedingungen nach der Schubert'schen Beziehung für die Messung der integralen Intensität sinnvoll ist. Unter Vorgabe einer möglichst großen und für die einzelnen zu vermessenden Banden gleichen Auflösung - das Verhältnis von spektraler Spaltbreite zur Halbwertsbreite der Bande wird möglichst klein und konstant gehalten - werden die Variablen so gewählt, daß sie die obige Beziehung (11) erfüllen.

Shimozawa und Wilson ²⁰⁾ schlugen die out-of-plane C-H Schwingung ($\nu_{CH} = 878,2 \text{ cm}^{-1}$) von 1.2.4.5. Tetrachlorbenzol, gelöst in CS_2 , als Eichbande für Intensitätsmessungen vor. Bei einem Verhältnis $S/\Delta \nu_{1/2} \sim 1/3$ wurden die übrigen Registrierbedingungen nach der Schubert'schen Beziehung festgelegt und die Eichbande unter diesen Bedingungen vermessen. Da es sich bei dieser Bande um eine nahezu reine Lorentz-Kurve ²⁰⁾ handelt, wurde die integrale Intensität sowohl durch numerische Integration ($A=47,2 \cdot 10^2 \pm 5\%$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{litr}$)) als auch durch graphische Integration ($\nu_0 \pm 7 \Delta \nu_{1/2}$) ($A=46,4 \cdot 10^2 \pm 5\%$) ermittelt. Die von Ramsay ¹³⁾ angegebenen Korrekturen, einschließlich der Flügelkorrekturen, wurden durchgeführt.
(Literaturwert: $47,6 \cdot 10^2 \pm 5\%$)

Aufgrund der hohen Auflösung der zur Verfügung stehenden Spektralapparate und der großen Halbwertsbreite der vermessenen Banden konnte ein Verhältnis $S/\Delta \nu_{1/2} \sim 1/15$ erreicht werden.

Die integrale Intensität der Absorptionsbanden wurde daher direkt durch graphische Integration erhalten (Methode nach Rossi, Levy und Haeusler).

2.5 Flügelkorrekturen (wing-correction) und Integrationsgrenzen

Für einige Komplexe wurde die ν CO-Valenzschwingung auch numerisch integriert (Tab. 1) unter der Annahme, daß die Bande

einer Lorentz-Kurve (Gleichung 8)
bzw. einer Gauß-Kurve (Gleichung 10)

entspricht.

Tabelle 1:

Integrale Intensität der ν CO-Valenzschwingung ($10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ Mol}^{-1} \text{ liter}$) der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{Cl}, \text{NCO}, \text{N}_3$), gelöst in CHCl_3 , berechnet unter Annahme einer Lorentz-Kurve (A_L) bzw. einer Gauß-Kurve (A_G).

X	A_L	A_G	A (ohne Flügelkorrektur) ^a	A (mit Flügelkorrektur) ^a
J	12,4	8,38	8,83	10,1
Cl	12,8	8,67	9,30	10,6
NCO	16,5	11,20	11,60	13,3
N ₃	17,6	11,90	12,70	14,5

^{a)} A ist die graphisch ermittelte integrale Intensität (vgl. Abschnitt 2.3 c). Die Flügelkorrektur wurde nach Ramsay durchgeführt.

Die durch graphische Integration (vgl. Abschnitt 2.3 c) erhaltenen Intensitäten sind wesentlich kleiner, als die aus Halbwertsbreite und Extinktionskoeffizient (Gleichung 8) berechneten Intensitäten, wenn man annimmt, daß die vermessenen Banden einer Lorentz-Kurve ($K = 1,57$) entsprechen. Für K erhält man nur den Wert von 1,12, berechnet aus A (ohne Flügelkorrektur) bzw. 1,28, berechnet aus A (mit Flügelkorrektur). +)

Bei einer "reinen" Gauß-Kurve wäre $K = 1,064$. Die Bandenform der untersuchten ν CO-Valenzschwingungen der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) in Chloroform-Lösung liegt offensichtlich zwischen der einer Gauß- und einer Lorentz-Kurve (Voigt-Profil). Eine große Gauß-Komponente ist aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem koordinativ ungesättigten Komplex und dem polaren Lösungsmittel auch zu erwarten.²⁾¹²⁾

Eine Flügelkorrektur nach Ramsey¹³⁾ scheint somit nicht sinnvoll. Bei einer Gauß-Kurve ist z. B. in den Integrationsgrenzen $\nu_0 \pm 2 \Delta \nu_{1/2}$ schon nahezu die gesamte Fläche der Bande erfaßt (Abb. 1, 2), bei einer Lorentz-Kurve dagegen nur 70 - 80 %.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher keine Flügelkorrekturen vorgenommen. Die Integrationsgrenzen betragen, soweit nicht anders angegeben, $\nu_0 \pm 3 \Delta \nu_{1/2}$.

+) Zu einem ähnlichen Ergebnis kam Morcillo²¹⁾ bei der Untersuchung der integralen Intensität der ν CO-Streckschwingung von Acetophenon in CHCl_3 ($K = 1,27$).

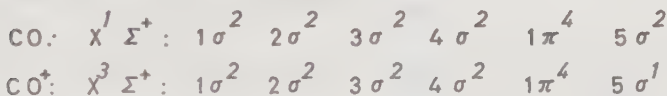
3. INTEGRALE INTENSITÄT DER ν CO-VALENZSCHWINGUNG VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ (M = Rh, Ir) UND DER ν CN-VALENZSCHWINGUNG VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$

3.1 Die π - aciden Liganden CO und CN

Die π - aciden Liganden CO und CN sind isoelektronisch. In der folgenden Diskussion wird vor allem auf die Metall-CO-Bindung eingegangen, da weit mehr Informationen vorliegen als über die Metall-CN-Bindung.

3.1.1 MO-Modell des Kohlenmonoxids

Die Analyse des UV-Spektrums²²⁾ und MO-Berechnungen²³⁾²⁴⁾²⁵⁾ ergaben für den Grundzustand des Kohlenmonoxids und seines Kations folgende Elektronenkonfiguration^{+) :}



Ein vereinfachtes, qualitatives MO-Energieniveau-Diagramm ist in Abb. 3 dargestellt. Dieses einfache Diagramm gibt die chemischen Eigenschaften des CO-Liganden richtig wieder. Das Kohlenmonoxid ist eine schwache Lewisbase. Die beiden σ -Elektronen mit der höchsten Energie sind hauptsächlich auf dem Kohlenstoffatom lokalisiert. In allen Carbonylkomplexen ist der CO-Ligand stets über den Kohlenstoff an das Metall gebunden.

+) Elektronenkonfiguration²⁷⁾ des Cyanid-Ions:



Kohlenmonoxid ist ebenfalls eine π -Lewisäure, da die unbesetzten π^* -Orbitale relativ niedrig liegen und bei geeigneter Wechselwirkung ($p_{\pi}-p_{\pi}, d_{\pi}-p_{\pi}$) mit anderen Atomen leicht besetzt werden können.

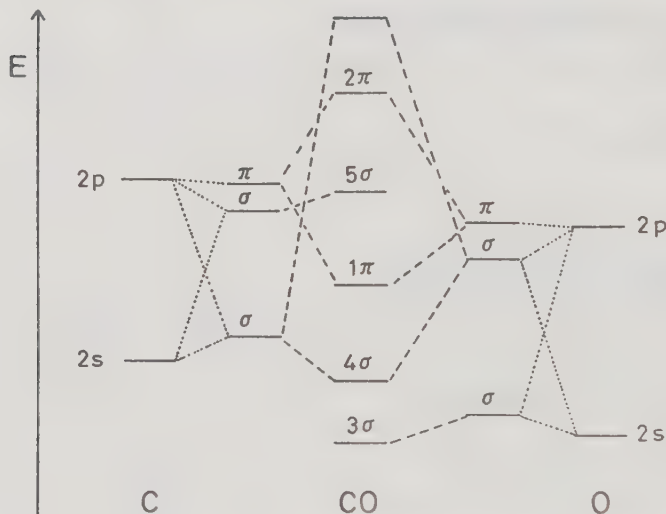


Abb. 3 Qualitatives MO-Diagramm ²⁶⁾ des Kohlenmonoxids mit 2s - 2p Hybridisierung.

3.1.2 Einfluß der Metall - CO σ - und π - Bindung auf die Bindungsstärke bzw. Frequenz des CO - Liganden

Gasförmiges Kohlenmonoxid absorbiert im IR bei 2143 cm^{-1} .

Die Kraftkonstante F_{CO} ist $18,6\text{ mdyn/\AA}$ und die π - Bindungsordnung beträgt $1,55$ ²³⁾. Die Grundschiwingung des Kations CO^+ liegt dagegen bei 2134 cm^{-1} ²⁸⁾, die Kraftkonstante F_{CO^+} ist $19,3\text{ mdyn/\AA}$ und die π - Bindungsordnung wurde auf $1,84$ ²³⁾ geschätzt.

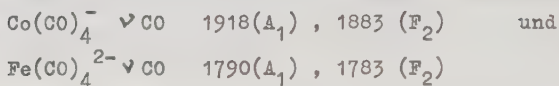
Moffit ²³⁾ führt diese Zunahme der Bindungsstärke darauf zurück, daß die C-O Bindung im Kation CO^+ weniger polarisiert ist als beim neutralen Kohlenmonoxid. Andere Autoren ²²⁾ nehmen an, daß das oberste besetzte 5σ -Orbital in CO schwach antibindenden Charakter hat.

Eine reine M-CO σ bzw. π -Bindung läßt sich nicht verwirklichen, so daß der Einfluß auf die ν CO-Frequenz nur abgeschätzt werden kann: +)

- a) Im $\text{H}_3\text{B-CO}$ -Addukt ($\nu \text{CO}_{\text{gas}}: 2166 \text{ cm}^{-1}$, $F_{\text{CO}} \cdot 18,97 \text{ m dyn/A}$) ²⁹⁾ ist CO durch eine nahezu reine σ -Donorbindung an das Bor gebunden. Der π -Bindungsanteil, ²⁵⁾³⁰⁾ bedingt durch Hyperkonjugation der BH_3 -Gruppe, ist sehr gering. Berechnungen der Elektronenstruktur des Adduktes ²⁵⁾ zeigen, daß die σ -CO-Bindungsordnung gegenüber dem freien CO dramatisch ansteigt. Die π -Bindungsordnung bleibt nahezu konstant.
- b) Auch für Kohlenmonoxid, adsorbiert an verschieden dotierten Zinkoxiden ³¹⁾, liegt die CO-Frequenz ($\nu \text{CO} \cdot 2180 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) höher als im freien CO. Der π -Bindungsanteil dürfte auch hier zu vernachlässigen sein.
- c) Im Acylium-Kation ³²⁾ ($\text{R-C}\equiv\text{O}^+$) (R = Alkyl) ist eine reine R-C σ -Bindung anzunehmen. Die ν CO-Schwingung wird im Bereich von $2250 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

+) Die ν CN-Frequenz und die Kraftkonstante F_{CN} des σ -gebundenen CN ($\text{HCN} : \nu \text{CN} \cdot 2157 \text{ cm}^{-1}$, $F_{\text{CN}} = 18,7 \text{ m dyn/A}$) steigt gegenüber dem Cyanid-Anion ($\nu \text{CN} \cdot 2101 \text{ cm}^{-1}$, $F_{\text{CN}} = 16,9 \text{ m dyn/A}$) ebenfalls stark an. ⁹⁾

d) In den Carbonylmetaillet-Anionen dagegen, wie z. B.



werden die ν CO-Frequenzen gegenüber dem freien Kohlenmonoxid stark langwellig verschoben. Die Kraftkonstante F_{CO} ³³⁾ nimmt ebenfalls beträchtlich ab. Hier liegen sehr starke M-CO π -Rückbindungen vor, d. h. die π^* -Orbitale des CO-Liganden werden teilweise besetzt.

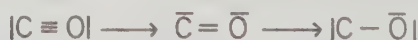
Die angeführten Beispiele deuten darauf hin, daß eine M-CO σ -Wechselwirkung die Bindung im Kohlenmonoxid verstärkt, eine M-CO π -Wechselwirkung sie dagegen schwächt.

3.1.3 Einfluß der Metall-CO σ und π -Bindung auf die integrale Intensität der ν CO-Valenzschwingung

Kohlenmonoxid hat ein sehr kleines permanentes Dipolmoment von $\mu = + 0, 112$ D. Die Änderung des Dipolmomentes (in Debye) mit Änderung des CO-Abstandes r (in Angström) wird durch die Funktion³⁴⁾

$$\mu(r) = + 0, 112 + 3, 11 (\delta r) - 0,15 (\delta r)^2 - 2,36 (\delta r)^3$$

beschrieben. Die Vorzeichen der Koeffizienten entsprechen einer wachsenden negativen Ladung auf dem Sauerstoffatom, wenn die CO-Bindung gestreckt wird; $\partial \mu / \partial r$ ist positiv.



Die integrale Intensität der Grundschiwingung des gasförmigen Kohlenmonoxids beträgt $0,58 \cdot 10^4$ ($\text{cm}^{-2} \text{Mol}^{-1} \text{liter}$).

Der Einfluß der σ - und π -Bindung auf die integrale Intensität der ν CO-Schiwingung des CO-Liganden kann ebenfalls nur abgeschätzt werden. IR-Intensitätsmessungen an CO, adsorbiert an verschieden dotierten Zinkoxiden ^{31) 7)}, deuten darauf hin, daß sich durch eine Zunahme der M $\leftarrow$ CO σ -Bindung die Elektronenverteilung im CO immer stärker der eines homöopolaren Moleküls annähert, wobei $\delta\mu/\delta r$ kleiner wird und schließlich sein Vorzeichen ändert (Abb. 4).

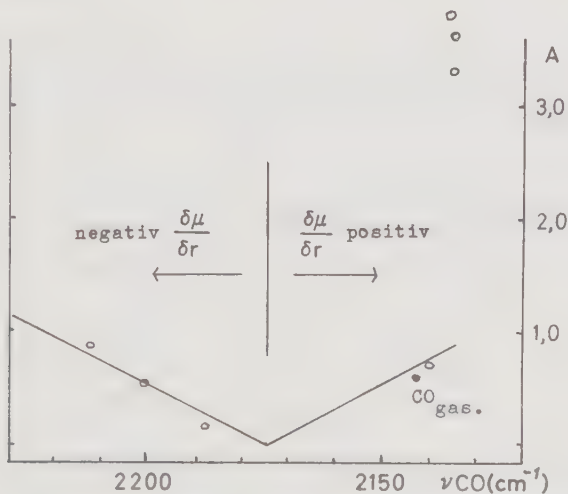


Abb. 4 Frequenz gegen integrale Intensität für Kohlenmonoxid, adsorbiert an verschieden dotierten Zinkoxiden. ^{31) 7)}

Besonders bemerkenswert ist, daß sich trotz relativ großer Verschiebungen der CO-Frequenz die integrale Intensität nur geringfügig ändert: ($\Delta\nu \sim 50 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \Delta A \sim 0,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{Mol}^{-1} \text{liter}$).

Durch eine M-CO π - Wechselwirkung steigt die Intensität der ν CO-Valenzschwingung dramatisch an, sowohl bei adsorbiertem CO (an Metallen wie Pt, Cu) ³¹⁾ (Abb. 4) wie auch in den Carbonylkomplexen, z. B. in der isoelektronischen Reihe $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\nu(\text{CO})_6^-$ von 34,8 über 84,3 bis 130,8 ($10^4 \text{cm}^{-2} \text{Mol}^{-1} \text{litr}$) (genessen in THF) ³⁾. Die integrale Intensität der ν CN-Valenzschwingung nimmt mit der Anzahl der d-Elektronen am Zentralatom stark zu (siehe Tab. 2). ⁹⁾

Tabelle 2:

Integrale Intensität der ν CN-Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Anzahl der d-Elektronen am Zentralatom. ⁹⁾

Komplex	d-Elektronen	$A(\text{cm}^{-2} \text{Mol}^{-1} \text{litr})$
$\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$	3	2100
$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	4	8200
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	5	12300
$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	6	18300

Die Zunahme der integralen Intensität bei einer M-CO π -Bindung läßt sich damit erklären, daß bei Streckung des C-O-Bindungsabstandes während der Schwingung die Energie der π^* Orbitale erniedrigt wird und ein Ladungsfluß vom Metall zum CO erfolgt. Bei anschließender Verkürzung des C-O-Abstandes fließen die Elektronen wieder zum Metall zurück; damit wird $\delta\mu/\delta r$ und somit die integrale

12) 35)

Intensität groß.

Im allgemeinen wird heute angenommen, daß die integrale Intensität der ν CO-Schwingungen in Carbonylkomplexen im wesentlichen durch die M-CO- π -Bindung bestimmt wird.

3.2 MO-Bindungsmodell für quadratisch, planare d^8 -Komplexe

Halbempirische MO-Berechnungen für quadratisch, planare d^8 -Komplexe wurden bisher ausschließlich für homogene Komplexe, z. B. PtX_4^{2-} ($X = Cl, Br, I, CN$) durchgeführt. ³⁶⁾³⁷⁾

Die Berechnungen zeigen, daß die σ - und π -Systeme in quadratisch planaren Komplexen in 1. Näherung separierbar sind, d. h. es gibt keine Metall- oder Liganden-Orbitale, die sowohl an der Bildung von σ - als auch π -Symmetrie-Bahnfunktionen stark beteiligt sind. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes ³⁶⁾ ist:

$$(\sigma\text{-Orbitale der Liganden}) (\pi\text{-Orbitale der Liganden}) (\sigma_{z^2})^2 (\pi_{xz}, \pi_{yz})^4 (\pi_{xy})^2 (\sigma_{x^2-y^2})^0.$$

Ferner sollte sich ein π -Donor- bzw. Akzeptorverhalten eines Liganden aus Symmetriegründen bevorzugt auf seinen trans-ständigen Liganden auswirken (trans-Effekt). ³⁸⁾

In den hier untersuchten d^8 -Komplexen des Rh, Ir und Pt wird nur der anionische Ligand X variiert, so daß vereinfacht die Wechselwirkung zwischen X-Me (Me = $Pt(CN)(PPh_3)_2$, $Ir(CO)(PPh_3)_2$, $Rh(CO)(PPh_3)_2$) betrachtet werden kann. Abb. 5 zeigt ein qualitatives MO-Diagramm für die Wechselwirkung von Metall- und Ligand- π -Orbitalen der gleichen Symmetrie. ³⁶⁾⁴¹⁾

Ein π -Donor-Ligand (Abb. 5a) stellt ein besetztes Atomorbital (AO) (z. B. Halogenide) bzw. Molekülorbital (MO) (z. B. einige Pseudohalogenide³⁹⁾ wie N_3 , NCS, NCO) zur Verfügung, das stabiler als das $d\pi$ -Orbital des Metalls ist.⁴⁰⁾ Durch die Wechselwirkung wird das $d\pi$ -Niveau destabilisiert.

Ein π -Akzeptor-Ligand (Abb. 2b) (z. B. CN, CO) hat neben einem tief-
liegenden besetzten π -MO ein leeres π^* -Orbital der gleichen Symmetrie,
das instabiler als das $d\pi$ -Orbital am Metall ist. Bei kleiner Ener-
giedifferenz $\epsilon = E(\pi^*) - E(d\pi)$ ist die Wechselwirkung (π -Rück-
bindung) zwischen den beiden MO's groß.

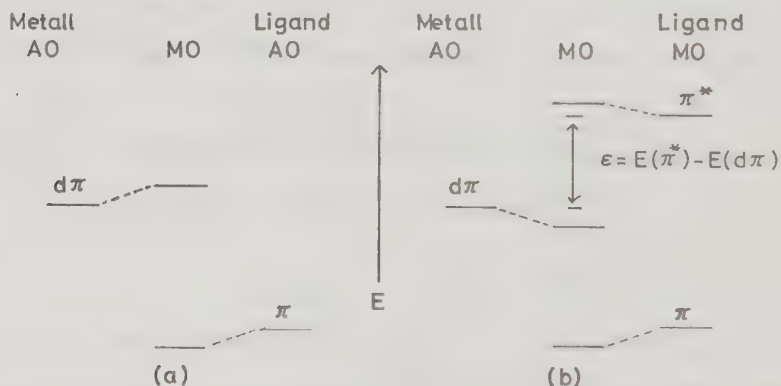


Abb. 5 (a) Qualitative MO-Energien für einen quadratisch planaren Komplex mit einem π -Donor-Liganden (b) MO-Energien für einen quadratisch planaren Komplex mit einem π -Akzeptor-Liganden.

Der π -Akzeptor-Ligand stabilisiert das $d\pi$ -Niveau. Je größer ϵ ist, desto geringer wird die Wechselwirkung zwischen dem $d\pi$ -Orbital

und dem π^* -Orbital, d. h. die π -Rückbindung wird kleiner. Zusätzlich wird die Lage des $d\pi$ -Niveaus auch durch die σ -Donor- bzw. Akzeptorfähigkeit des anionischen Liganden beeinflusst. Starke Lewis-Basen erhöhen die negative Ladung auf dem Zentralatom, wodurch die d-Orbitale destabilisiert werden. Besonders groß ist dieser Effekt in der Reihe der isoelektronischen Hexacarbonyle $V(CO)_6^-$, $Cr(CO)_6$, $Mn(CO)_6^+$ ⁴¹⁾. In den hier untersuchten Komplexen dürfte dieser Einfluß jedoch von untergeordneter Bedeutung sein, da die Ladung auf dem Metall gleich bleibt.³⁶⁾

Die vorausgegangene Diskussion zeigt, daß der anionische Ligand durch sein π -Donor- bzw. Akzeptorvermögen und in zweiter Ordnung durch sein σ -Donor- bzw. Akzeptorverhalten die Lage des $d\pi$ -Niveaus am Metall beeinflusst. Damit wird auch die Energiedifferenz $\epsilon' (\epsilon' = E(\pi_{CO}^*) - E(d\pi))$ zwischen dem $d\pi$ -Niveau und dem π^* -Niveau des trans-ständigen π -aciden Liganden CO bzw. CN verändert, d. h. die M-CO- bzw. M-CN- π -Rückbindung.

3.3 Meßergebnisse

Tabelle: 3

Frequenzen, Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$) und integrale Intensitäten(A) der ν CO-Valenzschwingung von Rhodium(I)-und Iridium(I)-Komplexen (Lösung in CHCl_3). π -Parameter (x_π) für die anionischen Liganden.

trans $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$

X	ν CO (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$A \cdot 10^{-4}$ ($\text{cm}^{-2}\text{Mol}^{-1}\text{liter}$) ^{b)}	x_π ^{c)}
1) CN	1989	25	7,94	-0,15
2) $\text{N}_4\text{C}(\text{CF}_3)$	1987	22	8,20	-0,12
3) J	1969	24	8,83	-0,05
4) Br	1967	25	9,00	-0,03
5) Cl ^{d)}	1965	25	9,30	0,00
6) Succinimid	1969	23	9,40	+0,01
7) Phthalimid	1967	24	9,84	+0,06
8) $\text{NCN}(\text{CN})$	1983	23	10,56	+0,14
9) $\text{NCC}(\text{CN})_2$	1993	22	10,70	+0,15
10) NCO	1968	26	11,60	+0,25
11) NCS	1977	25	12,46	+0,34
12) N_3	1966	25	12,70	+0,37

trans $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ^{a)}

13) Cl	1979	24	8,24	0,00
14) NCO	1982	24	9,49	+0,15
15) N_3	1979	24	10,92	+0,33

Tabelle 4:

Frequenzen, Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$) und integrale Intensitäten (Λ) der ν CN-Valenzschwingung von Platin(II)-Komplexen (Lösung in CHCl_3). π -Parameter (X_π) für anionische Liganden:

$\text{trans (Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt(CN)X}^{\text{a)}$

X	ν CN (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$\Lambda \cdot 10^3$ ($\text{cm}^{-2}\text{Mol}^{-1}\text{Litr}$) ^{b)}	X_π ^{c)}
16) CN ^{e)}	2132	7,80	4,65	-0,30
17) J	2133	11,00	5,48	-0,17
18) Br	2133	11,60	6,31	-0,05
19) Cl	2133	11,70	6,66	0,00
20) N_3 ^{f)}	2134	11,60	7,25	+0,10
21) H ^{g)}	2146	24,60	13,40	-
22) D ^{h)}	2121	17,00	6,54	-0,02

a) Für die Überlassung dieser Substanzen danke ich den Herren Dipl. Chem. K. Schorpp und K. H. von Werner recht herzlich.

b) Definiert als $\Lambda = \frac{2,303}{c \cdot l} \int_{\text{Bande}} \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \nu d\nu$, wobei c die Konzentration in Mol/litr. und l die Schichtdicke der NaCl-Küvette in cm ist.

c) X_π wurde nach Beziehung (12) ermittelt.

d) Die integrale Intensität der ν CN-Schwingung in $(\text{Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt(CN)Cl}$ wurde schon von Baerendsburg^{4,2)} und Hyde $((3,62 \pm 0,12) \cdot 10^3)$ bestimmt.

e) Integrale Intensität pro CN-Gruppe (vgl. Gleichung 6).

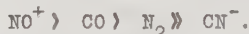
f) Die ν CN- und die $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ -Schwingung wurden graphisch separiert.

g) ν Pt-H: 2071 cm^{-1}

h) Die deuterierte Verbindung, die aus $(\text{Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt}$ und DCN zugänglich ist, konnte nicht rein dargestellt werden. Man erhielt stets ein Gemisch aus dem Hydrido- und Deuterido-Komplex. Zur Separation der ν CN-Banden der beiden Komplexe siehe Experimentellen Teil. ν Pt-D: 1498 cm^{-1}

3.4 Diskussion der Meßergebnisse

Die im Vergleich zur ν CO-Streckschwingung um ungefähr eine Zehnerpotenz kleinere Intensität der ν CN-Streckschwingung ⁺⁾ beweist eindrucksvoll das wesentlich geringere π -Akzeptorvermögen der Cyano-Gruppe gegenüber dem CO-Liganden. In Nitrosyl-Carbonyl Komplexen ist die ν NO-Streckschwingung intensiver als die entsprechende CO-Schwingung. ⁴³⁾⁴⁴⁾ In den isoelektronischen Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrN}_2\text{Cl}$ ist die integrale Intensität der ν N_2 -Valenzschwingung ⁴²⁾ kleiner als die der ν CO-Absorption. Somit ergibt sich für die isosteren zweiatomigen Liganden eine Abnahme des π -Akzeptorvermögens in der Reihe



Für die homologen Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$) steigt die integrale Intensität der ν CO-Valenzschwingung in der Reihe Rh < Ir. Der gleiche Gang in einer Gruppe des Periodensystems wird interessanterweise häufig beobachtet ⁹⁾¹²⁾, z. B. $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ < $\text{Ir}(\text{CN})_6^{3-}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ < $\text{Mo}(\text{CO})_6$ < $\text{W}(\text{CO})_6$ (gemessen wurde die integrale Intensität der ν CN- bzw. ν CO-Schwingung).

⁺⁾ Ein drastischer Unterschied in der integralen Intensität zwischen der ν CO- und ν CN-Valenzschwingung wurde von Darensbourg kürzlich für den Cyclopentadienyl-Eisenkomplex $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ beschrieben ($A_{\nu\text{CN}} = 1,14 \cdot 10^4$, $A_{\nu\text{CO}} = 7,42 \cdot 10^4$, $9,36 \cdot 10^4 (\text{Å}^2)(\text{cm}^{-2}\text{Mol}^{-1}\text{litre})$). ⁴⁵⁾

Die integralen IR-Intensitäten der ν CO- bzw. ν CN-Schwingungen in den hier untersuchten Komplexen sind gegenüber Änderungen des anionischen Liganden X wesentlich empfindlicher als die entsprechenden Frequenzen.

Zwischen dem Gang der Intensitäten und dem Gang der Frequenzen der CO- bzw. CN-Streckschwingung besteht offensichtlich kein Zusammenhang. Das ist auch wegen des unterschiedlichen π - und σ -Verhaltens der anionischen Liganden zu erwarten.

Für die anionischen Liganden wurden π -Parameter (X_{π}) gemäß der Beziehung

$$X_{\pi} = \frac{A_X}{A_{Cl}} - 1 \quad (12)$$

ermittelt. A_X bzw. A_{Cl} ist die integrale Intensität der ν CN- bzw.

ν CO-Schwingung bei trans-ständigem anionischem Liganden X bzw.

Cl. Diese Beziehung beruht auf der Annahme,

- a) daß für den Chloro-Liganden $X_{\pi} = 0$ ist. Nach MO-Berechnungen von Fenske⁴⁶⁾ an dem System $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$) kompensiert sich das π -Akzeptor- und π -Donorvermögen der Halogeno-Liganden nahezu vollständig. Bei dieser Wahl des Bezugspunktes ist auch für den Hydrido-Liganden $X_{\pi} \sim 0$;
- b) daß die Änderung der integralen Intensität in erster Näherung auf den unterschiedlichen π -Donoreigenschaften des anionischen Liganden beruht (siehe 3.1.3 und 3.2).

Die Halogeno- und Pseudohalogeno-Liganden können nun nach ihrem π -Akzeptor- bzw.-Donorvermögen geordnet werden:

π -Akzeptor	π -Donor
$\text{CN}, \text{N}_4\text{C}(\text{CF}_3)$	$\text{J}, \text{Br}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Imide}$
	$\text{NCN}(\text{CN}), \text{NCC}(\text{CN})_2, \text{NCO}, \text{HCS}, \text{N}_3$

Der Azido-Ligand wurde schon früher aufgrund der kleinen Ligandenfeldaufspaltung als ein π -Donor ⁴⁰⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾ beschrieben. Der Cyano-Ligand dagegen wird in der Literatur übereinstimmend als π -Akzeptor betrachtet.

Die Gegenüberstellung der für einzelne Liganden an verschiedenen Metallen (Rh, Ir, Pt) und verschiedenen π -aciden Gruppen (CN und CO) ermittelten π -Parameter zeigt, daß die Abstufung stets die gleiche bleibt, daß jedoch die absolute Größe der Parameter stark variiert (Tab. 5).

Tabelle 5:

π -Parameter einiger anionischer Liganden (vgl. Tab. 3, 4).

	CN	J	Br	Cl	NGO	N_3
Ir	-0,15	-0,05	-0,03	0	+0,25	+0,37
Rh	-	-	-	0	+0,15	-0,33
Pt	-0,30	-0,17	-0,05	0	-	+0,10

Mögliche Ursachen für die Änderung des π -Parameters eines Liganden in Abhängigkeit vom Metall sind:

- a) Die Annahme, daß die Änderung der integralen Intensität nur eine Funktion der π -Donoreigenschaft der anionischen Liganden ist, ist nur eine grobe Näherung.
- b) Lösungsmittelleffekte können die integrale Intensität und damit X_{π} aufgrund der unterschiedlichen Polarität der untersuchten Komplexe beeinflussen. ³⁾¹²⁾⁴⁹⁾ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ gehört zur Punktgruppe D_{2h} und ist unpolar; die übrigen Komplexe besitzen C_{2v} -Symmetrie, zeigen aber ebenfalls Dipolmomente von unterschiedlicher Größe (in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ für $\text{X} = \text{Br}$ ist $\mu = 4,20$ und $\text{X} = \text{I}$ ist $\mu = 2,8 \text{ D}$).
- c) Meßfehler bei der Bestimmung der integralen Intensität (vgl. Abschnitt 7.1.3).
- d) Die ν_{CO} - bzw. ν_{CN} -Valenzschwingungen werden als reine Schwingungen betrachtet. Dies trifft, streng genommen, nicht zu, da besonders bei den Verbindungen 1, 8-12, 14-16, 20, 21 (Tab. 3, 4) eine Koppelung der ν_{CO} - bzw. ν_{CN} -Schwingung mit der antisymmetrischen Valenzschwingung gleicher Symmetrie des trans-ständigen Liganden, z. B. $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$, $\nu_{\text{as}}\text{NCS}$, $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$, $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$, $\nu_{\text{as}}\text{NCC}$ nicht auszuschließen ist. Da die charakteristischen Gruppen im Molekül jedoch relativ weit voneinander entfernt und durch das schwere Zentralatom getrennt sind⁵⁰⁾, wird angenommen, daß der Einfluß der Koppelung auf die integrale Intensität nicht allzu groß ist.
- Im trans-Hydrido-Cyano-Komplex des Platins $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{H}$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{CN}} - \nu_{\text{Pt-H}} = 73 \text{ cm}^{-1}$; die Gruppierung H-Pt-CN ist

linear; die beiden charakteristischen Gruppen Pt-H und CN (sind direkt miteinander verbunden) konnte der Einfluß der Koppelung, die hier besonders groß sein dürfte, auf Frequenz und Intensität der ν CN-Schwingung untersucht werden. In der deuterierten Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{D}$ ist die Resonanz zwischen der ν Pt-D und der ν CN-Valenzschwingung vernachlässigbar klein. ⁵¹⁾ Die elektronischen Eigenschaften von Hydrid und Deuterid sind dagegen gleich.

Die Abweichung einer charakteristischen Gruppenfrequenz von ihrem "normalen" Wert in einem Molekül, das eine Gruppe mit ähnlicher Frequenz und gleicher Symmetrie der Schwingung enthält, kann als Spezialfall einer Schwingungsstörung, vergleichbar der Fermi-Resonanz, betrachtet werden, ⁵²⁾ d. h. die beiden Schwingungen "stoßen sich ab".

Die ν CN-Schwingung wird im Hydrido-Cyano-Komplex des Platins $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{H}$ um 25 cm^{-1} von ihrem "normalen" Wert kurzweilig verschoben (Tab. 4). Ähnlich große Frequenzverschiebungen durch Koppelung werden für den analogen Komplex $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{H}$, ⁵¹⁾ sowie in einigen Hydrido-Carbonyl-Komplexen ⁵³⁾ des Iridiums, Rhodiums und Osmiums mit trans-ständigen CO- und H-Liganden (z. B. $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{M}(\text{CO})\text{H}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Os}(\text{CO})\text{H}_2$) beobachtet. In dem Pentacarbonylhydrid des Mangans $(\text{HMn}(\text{CO})_5)$ ⁵⁴⁾ wurde dagegen kein Shift der CO-Valenzschwingung bei Deuterierung beobachtet.

Die integrale Intensität der ν CN-Schwingung und die Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) der Bande steigen durch die Resonanz mit der ν Pt-H Schwingung stark an (Tab. 4). Die Bande ist jedoch nicht symmetrisch. Die Ursache für die Asymmetrie (starke Verbreiterung der Bande nach der kurzwelligen Seite) konnte nicht geklärt werden. Die Möglichkeit einer Dissoziation bzw. Assoziation in Lösung wurde weitgehend ausgeschlossen, da sich sowohl das Bandenmaximum als auch die Bandenflanken nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ($\lg \frac{I}{I_0} \sim c \cdot l$) verhalten. Die homologen Komplexe $(Ph_3P)_2Pt(CN)X$ ($X = Cl, Br, J, N_3$) zeigen in diesem Frequenzbereich keine Absorption.

Wie das Beispiel des Hydrido-Cyano Komplexes des Platins zeigt, ist nicht völlig auszuschließen, daß die große Intensität der ν CO-Valenzschwingung in den Komplexen 8-12, 14, 15 und 20 auf eine Koppelung der CO-Schwingung mit der antisymmetrischen Valenzschwingung des trans-ständigen Liganden zurückzuführen ist.

Die Frequenz der ν CO- und ν CN-Schwingung oder genauer die Größe der Kraftkonstanten F_{CO} und F_{CN} wird durch die M-CO σ - und π -Bindung bestimmt, während offensichtlich für die Intensität im wesentlichen allein die M-CO π -Rückbindung verantwortlich ist.

Eine grobe Orientierung über die σ -Donor- bzw.-Akzeptor-Eigenschaften der anionischen Liganden läßt sich über die

Wilhelmst-Gleichung erhalten: 55) 56)

$$\chi_{\sigma} = 1,104 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{F_{CN}}{M_X}} - 0,24 = 1,104 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{M_H}{M_X}\right)^{-1/2} \nu_{HX-0,24}$$

F_{HX} ist die Kraftkonstante, die allein durch die Stärke der HX- σ -Bindung bestimmt wird und M die Masse von H bzw. X. Die konstanten Größen wurden so gewählt, daß die X_{σ} -Werte für einatomige Anionen mit den Pauling'schen Elektronegativitäten übereinstimmen.

Die σ -Akzeptorstärke der Anionen steigt in der Reihe

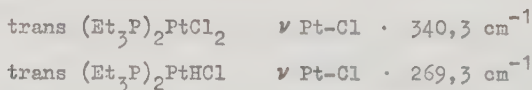


Unter Berücksichtigung dieser X_{σ} -Werte lassen sich, in Zusammenschau mit den aus den Intensitäten ermittelten π -Parametern, die Frequenzen der ν CO-Schwingung recht gut erklären.

Besonders auffällig ist die langwellige Verschiebung der

ν CN-Schwingung im Deuterido-Cyano-Komplex des Platins $(Ph_3P)_2PtCNX(X = D)$ gegenüber den homologen Verbindungen $(X = CN, Cl, Br, J \text{ und } N_3)$. Der Hydrido- bzw. Deuterido-Ligand schwächt sehr stark die Metall- σ -Bindung zum trans-ständigen Liganden (hoher trans-Effekt) ⁵⁷⁾ durch Erhöhung der negativen Ladung auf dem Zentralatom. Die Frequenz der ν CN-Schwingung nimmt daher ab ²⁵⁾ (vgl. ν CN in CN^- und HCN), die integrale Intensität bleibt dagegen nahezu konstant.

Chatt und Mitarbeiter ⁵⁰⁾ beobachteten einen ähnlich starken Einfluß des Hydrido-Liganden auf die Metall-Cl-Schwingung in den Komplexen:

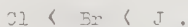


Vaska ⁵⁶⁾ ermittelte aus den Wilmhurst'schen Elektronegativitäten und den ν CO-Frequenzen der homologen Iridium- und Rhodium-Komplexe $(Ph_3P)_2M(CO)X$ (X = anionischer Ligand) ebenfalls π -Parameter für die anionischen Liganden. Die π -Acidität nimmt danach in der Reihe



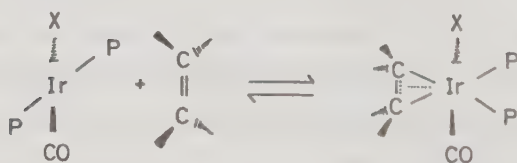
ab. Diese Ergebnisse stimmen bis auf die Stellung des Cyano-Liganden recht gut mit den aus den integralen Intensitäten ermittelten $X\pi$ -Parametern überein.

Graham ⁵⁸⁾ berechnete aus den Kraftkonstanten (ermittelt nach der Cotton-Kraichenzel-Näherung) der radialen und axialen CO-Gruppen in den Komplexen $Mn(CO)_5X$ (X = anionischer Ligand) ebenfalls Parameter für das σ -Donor- und π -Akzeptor-Verhalten der anionischen Liganden X . Für die Halogenide ergibt sich eine steigende π -Akzeptorfähigkeit in der Reihe (vgl. Tab. 5)



3.5 Reaktivität der planaren Iridium(I)-und Rhodium(I)-Komplexe gegenüber π -aciden Olefinen und die Stabilität der Addukte in Abhängigkeit vom anionischen Liganden X

In letzter Zeit wurde die Addition von Olefinen an Übergangsmetallkomplexen ⁵⁹⁾⁶⁰⁾⁶¹⁾ eingehend untersucht. Die Olefinaddukte sind Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ⁶²⁾. Als Modells substanz ist die planare koordinativ ungesättigte Iridium(I)-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand) sehr gut geeignet, weil sie eine Vielzahl von stabilen Addukten mit Olefinen und Acetylenen bildet ⁶¹⁾.



In der vorliegenden Arbeit wurden die π -aciden Olefine Acrylnitril(AN), Fumarsäuredinitril(FDN) und Tetracyanoäthylen(TCNE) eingesetzt. Die Addukte sind trigonal-bipyramidal bzw. stark verzerrte Oktaeder. X und CO stehen in trans-Stellung zueinander. Die Phosphoratome und die beiden C-Atome der zentralen C-C-Bindung des Olefins liegen in der Äquatorialen Ebene. Röntgenstrukturen sind von den Addukten X = Br ⁶³⁾, $(\text{NC})_2\text{CO}(\text{CN})_2\text{H}$ ⁶⁴⁾, Olefin = TCNE; X = H, Olefin = Fumarsäuredinitril ⁶³⁾ bekannt. Die Stabilität der Addukte steigt mit der π -Acidität der Olefine. Die Bindungsverhält-

nisse in diesen Iridium-Olefin Komplexen lassen sich im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells ⁶⁵⁾⁶⁶⁾ beschreiben. Allgemein wird eine starke π -Bindung vom Iridium zum ungesättigten Liganden und eine schwache σ -Bindung vom Olefin zum Iridium angenommen.

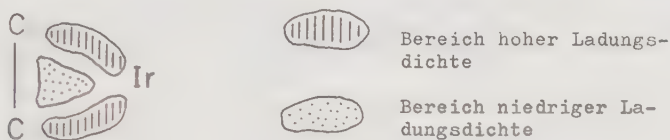


Abb. 6 Ladungsverteilung bei schwachem σ - und starkem π -Bindungsanteil in der Iridium-Olefin-Bindung. ⁶⁶⁾

Dadurch wird die Elektronendichte in dem $p\pi^*$ -Orbital der Olefine beträchtlich erhöht, was eine Schwächung und Streckung der Mehrfachbindung zur Folge hat.

Weiterhin ergaben MO-Berechnungen ⁶⁷⁾ am TCNE, daß ein Zuwachs an Elektronendichte im $p\pi^*$ -Orbital die Bindungsordnung der C-CN Bindung erhöht und die der C≡N-Dreifachbindung erniedrigt.

Dieses Bindungsmodell läßt erwarten, daß die Stabilität der Iridium-Olefin-Addukte bei gleichem Olefin in erster Näherung von der π -Elektronendichte am Zentralatom (Lage des $d\pi$ -Niveaus am Metall) bestimmt wird. Die π -Elektronendichte am Metall wird aber in den untersuchten Komplexen durch Variation des anionischen Liganden und dessen π -Akzeptor- bzw. Donorvermögen beeinflusst.

Tabelle 6:

TCNE-Addukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{TCNE}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} =$ anionischer Ligand). IR-Absorptionen im Bereich von $2000 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ (fest in KBr).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{TCNE}$

$\text{X}^{\text{a)}$	$\nu \text{ CO}^{\text{b)}$	$\nu_{\text{CN}}^{\text{CN}}_{\text{TCNE}}$	Ligand- schwin- gungen	Stabilität der Addukte $^{\text{c)}$ in CH_2Cl_2 -Lösung
-----------------------	-----------------------------	---	------------------------------	---

CN	2076 sst	2226 m	2149 ss	instabil
	2055 m	2220 Sch	($\nu \text{ CN}$)	teilweise Dissoziation
J ⁶⁸⁾ d)	2060 sst	2230 m	-	instabil schnelle Zersetzung
Br ⁶⁸⁾ e)	2056 sst	2233 m	-	teilweise Dissoziation nach längerem Stehen
Cl ⁶⁸⁾	2052 sst	2225 m	-	stabil
	2036 m	2218 Sch		
NCO ⁶⁸⁾ e)	2061 sst	2232 m	2271 sst ($\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$)	stabil
NCS ⁶⁸⁾ e)	2067 sst	2230 m	2105 sst ($\nu_{\text{as}}^{\text{NCS}}$)	stabil
N_3	2052 sst	2224 m	2072 sst	stabil
	2038 Sch	2222 Sch	($\nu_{\text{as}}^{\text{N}_3}$)	

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{TCNE}$

CN	2089 sst	2222 Sch	2142 ss	instabil
	2072 m	2217 m	($\nu \text{ CN}$)	teilweise Dissoziation
Cl ⁶⁸⁾	2068 sst	2220	-	instabil
	2050 m			teilweise Dissoziation
NCO	2071 sst	2222	2258 sst	instabil
	2050 m		($\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$)	teilweise Dissoziation

- a) Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3), \text{N}_4\text{C}(\text{CF}_3), \text{Succinimid}, \text{Phthalimid}, \text{NO}$) bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ mit TCNE konnten nicht die entsprechenden TCNE-Addukte isoliert werden (siehe 5.1).
- b) In CH_2Cl_2 -Lösung wird nur eine symmetrische Bande beobachtet. ⁶⁸⁾
- c) In Lösung dissoziieren einige Addukte bei Raumtemperatur nach:
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{TCNE} \rightleftharpoons (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X} + \text{TCNE}.$
- d) In Nujol.
- e) In CH_2Cl_2 .

Qualitative und quantitative ⁶¹⁾⁶⁹⁾ Untersuchungen zur thermodynamischen Stabilität der Olefin-Addukte des Iridium(I)
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{Olefin}$ in Abhängigkeit vom anionischen Liganden X
 (Tab. 6 - 9) zeigen, daß die Stabilität der Additionsverbindungen in Reihe



größer wird.

Die Tetrazolato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_4\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) reagieren ebenfalls mit den eingesetzten Olefinen, jedoch ließen sich keine reinen Addukte erhalten (siehe 5.1).

Interessanterweise bilden die Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, ^{70})\text{CN}$) (Tab. 9) auch mit Äthylen π -Addukte. Äthylen wird in diesen Komplexen als schwacher π -Donor beschrieben. ⁶¹⁾

Tabelle 7:

Fumarsäuredinitril-Addukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{FDN}$ (X = anionischer Ligand). IR-Absorption im Bereich von 2000 - 2300 cm^{-1} (fest in KBr).

X ^{a)}	$\nu \text{ CO}$	$\nu \text{ CN}_{\text{FDN}}$	Ligand- schwing- ungen	Stabilität ^{b)} der Addukte
$\text{N}_4\text{C}(\text{CF}_3)$ ^{c)}	2040 sst 2047 sst	2222 st 2217 st	-	stabil
$\text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3)$	2044 sst	2210 st 2218 st	-	instabil teilweise Disso- ziation
Br ^{68) d)}	2030 sst	2218 st 2224 st	-	instabil teilweise Disso- ziation
Cl ^{68) d)}	2029 sst	2212 st 2223 st	-	stabil
NCO	2025 sst	2208 st 2218 st	2264 ($\nu_{\text{as}} \text{ NCO}$)	stabil
N_3	2022 sst	2210 st	2062 ($\nu_{\text{as}} \text{ N}_3$)	sehr stabil

a) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = Succinimid) reagiert nicht mit Fumarsäuredinitril.

b) In benzolischer Lösung dissoziieren die Addukte bei Raumtemperatur nach: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{FDN} \rightleftharpoons (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} + \text{FDN}$. Bei überschüssigem Olefin wird die Dissoziation bei einigen Komplexen verhindert.

c) Das Addukt konnte nicht analysenrein erhalten werden. Nebenprodukt?

d) In CH_2Cl_2 -Lösung.

Tabelle 8:

Acrylnitril-Addukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X} \cdot \text{AN}$ (X = anionischer Ligand).

IR-Absorptionen im Bereich von 2000 - 2300 cm^{-1} (fest in KBr).

X a)	$\nu \text{ CO}$	$\nu \text{ CN}_{\text{AN}}$	Ligand- schwing- ungen	Stabilität b) der Addukte
$\text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3)$	-	-	-	sehr instabil Addukt konnte nicht isoliert werden
Cl 68)	2016 sst 2022 Sch	2205 s	-	instabil
$\text{NCC}(\text{CN})_2$	2045 sst	- c)	-	relativ stabil
NCS	2017 sst	2209 m	2084 sst ($\nu_{\text{as}} \text{ NCS}$)	relativ stabil
N_3	2005 sst	2210 m	2053 sst ($\nu_{\text{as}} \text{ N}_3$)	relativ stabil

a) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = Succinimid, NO) reagiert nicht Acrylnitril.

b) In benzolischer Lösung, selbst bei überschüssigem Acrylnitril, dissoziieren die Addukte bei Raumtemperatur teilweise nach:

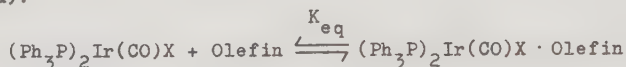


Auch in fester Phase sind die Addukte sehr instabil und zerfallen langsam in die Komponenten.

c) Ligandschwingungen und die $\nu \text{ CN}_{\text{AN}}$ -Schwingung fallen zusammen.

Tabelle 9:

Gleichgewichtskonstanten K_{eq} ($\text{litr} \cdot \text{Mol}^{-1}$) für die homogene reversible Addition von Olefinen an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand):



a) in Chlorbenzol bei 30°C 61)

X	AN	FDN	TCNE	Äthylen
Cl	1,2	1500	140 000	(1
J	0,4	87	-	1,1

b) in Toluol bei 20°C 69)

X	Maleinsäureanhydrid	Maleinsäuredimethylester
Cl	357	4,54
Br	185	1,69
J	55,5	0,33

Beim Einleiten von Äthylen in eine CHCl_3 -Lösung des Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN})$ hellt sich die orangegelbe Lösung auf. Die ν CO-Valenzschwingung wird kurzweilig verschoben ($(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4$: 2010 (ν CO), 2129 (ν CN)). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Ausgangsverbindung zurück.

Die Stabilität der Iridium-Olefin-Addukte wird mit nur wenigen Ausnahmen, mit zunehmender π -Donorfähigkeit bzw. abnehmendem

π -Akzeptorvermögen der anionischen Liganden, also mit zunehmender Intensität der ν CO-Schwingung der Ausgangskomplexe größer.

Bei den Ausnahmen handelt es sich um Komplexe mit großvolumigen anionischen Liganden, wie $\text{CN}_4(\text{CH}_3)$, $\text{CN}_4(\text{CF}_3)$, Succinimid und Phthalimid (vgl. Tab. 6 - 8 und 5.1).

Eine Abhängigkeit der ν CN-Schwingung des komplexgebundenen TCNE vom anionischen Liganden (Tab. 6) wird nicht beobachtet. Die Frequenzen liegen, soweit sie direkt vergleichbar sind, (Aufnahme der Spektren in KBr oder CH_2Cl_2) innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ bilden auch mit molekularem Sauerstoff Additionsverbindungen.^{71) 72)} Diese Sauerstoffaddukte sind ebenfalls trigonal-bipyramidal gebaut. O_2 wird als einzähniger Ligand betrachtet. Jedoch liegen hier neben den beiden Sauerstoffatomen die Liganden X und CO in der äquatorialen Ebene, während die beiden Triphenylphosphingruppen in trans-Stellung zueinander stehen.⁷²⁾

Die Stabilität der Sauerstoff-Addukte⁷²⁾ wächst mit abnehmender π -Donorfähigkeit der anionischen Liganden; d. h. mit abnehmender Intensität der ν CO-Schwingung des Ausgangskomplexes in der Reihe



Der N-Thiocyanato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCS}$ reagiert nicht mehr mit Sauerstoff.

Auch hier nehmen die Tetrazolato-Komplexe' eine Sonderstellung ein. Sie reagieren ebenfalls nicht mit Sauerstoff. 73)

Die Beobachtung ist überraschend, da die Bindungsverhältnisse in den Metall-Sauerstoff-Komplexen in ähnlicher Weise beschrieben werden wie in den Olefin-Addukten. 74)

4. ISOSTRUKTURELLE, PLANARE d⁸-KOMPLEXE DES IRIDIUMS

Im folgenden werden die Iridium(I)-Komplexe vom Typ trans-(Ph₃P)₂Ir(CO)X (X = anionischer Ligand) näher beschrieben. Die zum Teil schon bekannten Verbindungen wurden in heterogener Reaktion aus der "Vaska-Verbindung" trans-(Ph₃P)₂Ir(CO)Cl und dem Salz MX (M = Na, K) durch nucleophilen Austausch des Chloro-Liganden erhalten:



Die trans-Konfiguration wurde für einige Komplexe (X = N₃, Cl, NCC(CN)₂, N₄C(CH₃), N₄C(CF₃), NCNH) durch ³¹P-Kernresonanzuntersuchungen (Tab. 10) bestätigt. Die Verbindungen zeigen, gelöst in Chlorform, nur ein ³¹P-Signal, entsprechend zwei äquivalenten Phosphoratomen.

Da die IR-Spektren der Komplexe, bis auf die Absorptionen der anionischen Liganden (Tab. 11), im Bereich von 200 - 4000 cm⁻¹ nahezu deckungsgleich sind, ist auch für die übrigen Verbindungen die trans-Form anzunehmen.

Tabelle 10:

^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85 % H_3PO_4 als externen Standard) von Iridium(I)-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand) in Chloroform.

X	$\delta_{\text{Ir-P}}$	K.V. ^{a)}
$\text{NCC}(\text{CN})_2$	-22,8	-28,9
NCNH	-22,9	-29,0
N_3	-23,0	-29,1
Cl	-23,6	-29,7
$\text{N}_4\text{C}(\text{CF}_3)$	-24,1	-30,2
$\text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3)$	-24,3	-30,4

a) Die Koordinationsverschiebung K. V. ist als die Differenz der NMR-Signale (^{14}N , ^{31}P u.a.) des koordinierten und des freien Liganden definiert: $\text{K.V.} = \delta_{\text{M-P}} - \delta_{\text{P}}$.

Tabelle 11:

IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Iridium(I)-Komplexe vom Typ
trans-(Ph_3P)₂Ir(CO)X (fest in KBr).

X	ν CO	δ IrCO ^{a)}	ν IrC ⁷⁵⁾	Ligandschwingungen
Cl	1954 sst	605 st	574 m	318 m } ν Ir-Cl 310 Sch }
Br	1960 sst	600 st		
J	1973 st } ^{b)} 1956 sst }	589 st		
NCO e)	1956 sst	613 st		2238 ν_{as} NCO 1356 ν_{sym} NCO
NCS	1976 sst			2083 sst ν_{as} NCS
N ₃	1949 sst	608 st		2078 sst ν_{as} N ₃ 1344 m ν_{sym} N ₃ 369 s ν Ir-N
CN	1991 sst } ^{b)} 1980 Sch }	591 st		2115 m ν CN
Succinimid	1972 sst	614 st	562 m	1721 s ν_{sym} CO 1633 st } ν_{as} CO 1612 Sch }
				2920 s ν CH
Phthalimid	1962 sst } ^{b)} 1958 sst }	611 st		1730 s ν_{sym} CO 1652 sst } ν_{as} CO c) 1633 st }
				1602 m }
NCC(CN) ₂	2001 sst } ^{b)} 1987 Sch }	600 st	559 d)	2172 sst ν CN(A ₁) 2190 sst ν CN(B ₁) 2225 s ν CN(A ₁)
NCN(CN)	1978 sst	612 st		siehe Tab. 13
NCNH	1948 sst 1964 sst } ^{d)}	618 st		siehe Tab. 14
NCNIr(CO)(PPh ₃) ₂	1916 sst 1915 sst } ^{d)}	613 st		siehe Tab. 14

- a) Die Zuordnung der δ IrCO-Deformationsschwingung ist nicht ganz unproblematisch. ⁷⁵⁾⁷⁶⁾ Es ist stets die intensivste Absorption bei 600 cm^{-1} .
- b) In CHCl_3 wird nur eine symmetrische Bande beobachtet (Tab. 3).
- c) Die Absorptionen bei 1633 und 1602 cm^{-1} sind vermutlich aromatische Skelettschwingungen, die infolge der Konjugation der CO-Gruppe mit dem aromatischen Ringsystem an Intensität gewinnen. ⁷⁷⁾
- d) In CHCl_3 .
- e) In Nujol.

4.1 Die Imido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Succinimid, Phthalimid}$)

Die Koordination des Succinimido-Liganden über das Stickstoffatom an das Metall konnte durch das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) nachgewiesen werden. Man erhält ein scharfes Signal bei $8,77\tau$, entsprechend vier äquivalenten Wasserstoffatomen. Der Phthalimido-Ligand dürfte ebenfalls über das Stickstoffatom an das Metall gebunden sein. ⁷⁸⁾

Die Bindungsverhältnisse in den Imid-Anionen lassen sich durch mesomere Grenzformeln beschreiben:

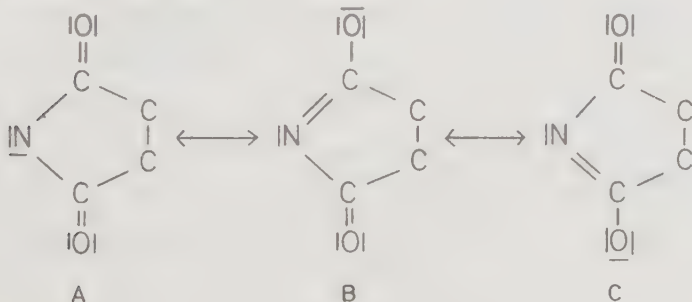


Tabelle 12:

Die symmetrische und antisymmetrische ν CO-Valenzschwingung in cm^{-1} des freien, komplexgebundenen und anionischen Succinimids bzw. Phthalimids (fest in KBr).

Verbindung	$\nu_{\text{sym}} \text{CO}$	$\nu_{\text{as}} \text{CO}$
$\text{HN}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4$	1770 m	1693 st, br
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4)$	1721 s	1633 st 1612 Sch
$(\text{RNH}_2)_2 \text{Cu}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁷⁹⁾	1709	1620
$(\text{NEt}_4)[(\text{CO})_5\text{W}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4)]$ ⁷⁸⁾	1706 ss	1623 m
$\text{K}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_2\text{H}_4)$	1709 m	1579 st, br
$\text{HN}(\text{CO})_2 \text{C}_6\text{H}_4$	1772 m	$\frac{1751}{1742} \text{ st}$ ss, Sch } ^{a)} 1727 ss
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_6\text{H}_4)$	1730 s	$\frac{1652}{1633} \text{ sst}$ st } ^{a)} 1606 m
$(\text{NEt}_4)[(\text{CO})_5\text{W}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_6\text{H}_4)]$ ⁷⁸⁾	1719 ss	$\frac{1640}{1616} \text{ st}$ m } ^{a)} 1604 ss, Sch 1598 m
$\text{K}(\text{N}(\text{CO})_2 \text{C}_6\text{H}_4)$	1705 m	$\frac{1607}{1593} \text{ st}$ st } ^{a)} 1579 st

a) Siehe Tab. 11.

Bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Imidanions wird der Anteil der Grenzstrukturen B und C geringer. Die ν CO-Schwingungen werden kurzweilig verschoben (Tab. 12). Im freien Succinimid liegt die $\nu_{\text{sym}} \text{CO}$ bei 1770 cm^{-1} gegenüber 1709 cm^{-1} im Succinimidanion. Die ν CO-Frequenzen von komplexgebundenen Imiden liegen zwischen diesen Werten, jedoch näher beim anionischen Imid. Die Metall-N Bindung hat somit nur zum Teil kovalenten Charakter und/oder eine π -Rückbindung vom Metall zum Imido-Liganden (Metall $\xrightarrow{\pi}$ Imid) ist in Betracht zu ziehen.

Die Imido-Komplexe des Iridium(I) zeigen im Vergleich zu den Imido-Komplexen des Wolfram(0) und des Kupfer(II) überraschend hohe ν_{Imid} -Valenzschwingungen. Das spricht für einen relativ hohen kovalenten Bindungsanteil in der Ir-N-Bindung und/oder eine vernachlässigbare π -Rückbindung (Metall $\xrightarrow{\pi}$ Imid).

4.2 Trans-Dicyanoketeniminato-carbonyl-bis(triphenyl-phosphin)iridium(I)

Das Tricyanomethanil-Anion ist in diesem Komplex über ein Nitrilstickstoffatom an das Metall gebunden (Tab. 11). ⁸⁰⁾

Der Dicyanoketeniminato-Komplex bildet, entgegen den Angaben von Baddley und Lenardo, ⁸¹⁾ mit molekularem Sauerstoff - ähnlich wie der entsprechende Azido-Komplex ⁷²⁾ - ein sehr instabiles Addukt.

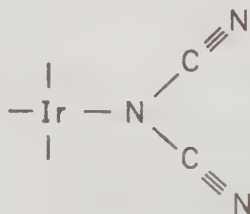
Nach Durchleiten von reinem Sauerstoff durch die Lösung des Komplexes in Chloroform bei Raumtemperatur tritt im IR-Spektrum eine neue intensive Bande bei 2036 cm^{-1} auf, die der ν CO-Valenzschwingung

des Sauerstoffadduktes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCC}(\text{CN})_2 \cdot \text{O}_2$ zuzuordnen ist. Nach Einengen oder Erwärmen der Lösung auf 60°C verschwindet diese Bande wieder fast vollständig, d. h. das Addukt zerfällt.

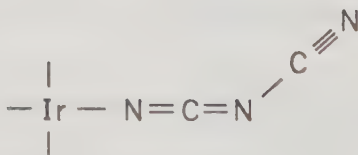
4.3 Trans-Dicyanamido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)iridium(I)

Das Dicyanamid-Anion $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ist wie $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ein ambivalenter Ligand und kann über ein Nitril- oder Amid-Stickstoffatom an das Metall koordinieren. ⁸²⁾⁸³⁾⁸⁴⁾

a) Amid-Form



b) Carbodiimid-Form



Berechnungen (extended Hückel) der Elektronendichteverteilung ergaben, daß im Anion $\text{N}(\text{CN})_2^-$ die Elektronendichte an den Nitril-Stickstoffatomen am größten ist. ⁸⁵⁾

Aus dem Vergleich der IR-Spektren des Iridium-Komplexes und des Natriumdicyanamids läßt sich schließen, daß der Ligand über ein

Nitril-Stickstoffatom (Carbodiimid-Form) an das Zentralatom gebunden ist. ^{+) (Tab. 13)}

Bei Koordination des Liganden über das Amid-Stickstoffatom sollte der Dreifachbindungscharakter der CN-Bindungen verstärkt und die ν CN-Schwingungen gegenüber dem freien Ion kurzwellig verschoben werden. Ist das Dicyanamidion jedoch über ein Nitril-Stickstoffatom an das Metall gebunden, ist nur eine geringe Verschiebung der ν CN-Schwingungen zu erwarten; und zwar wird die eine ν CN-Schwingung (Nitril-Gruppe) nach höheren Wellenzahlen, die andere (Carbodiimid-Gruppe) dagegen langwellig verschoben. Eine entsprechende Verschiebung der ν CN-Frequenzen wird für die Ligandenschwingungen im vorliegenden Komplex beobachtet.

Die IR-Absorptionen des Dicyanamido-triphenyl-zinn Komplexes wurden in Tabelle 13 zum Vergleich mit aufgeführt, da die homologe Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NCONC})$ nach Röntgenstruktur-Untersuchungen ⁸⁴⁾ in der Carbodiimid-Form vorliegt. Dieser Komplex ist in fester Phase polymer. Die Zinnatome sind über die Nitril-Stickstoffatome des Dicyanamidanions zu unendlich langen Ketten verknüpft.

^{+) (Dieser Komplex wurde vor kurzem von Vaska und Peone ⁵⁶⁾ kurz erwähnt. Die Autoren nehmen an, daß das Dicyanamid-Anion über das Amid-Stickstoffatom an das Metall gebunden ist (Amid-Form).}

Tabelle 13:

IR-Absorptionen (cm^{-1}) des Dicyanamids in freier und komplexgebundener Form (fest in KBr).

$\text{Ph}_3\text{SnNCN}(\text{CN})^{(83)}$	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]^{(86)}$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCN}(\text{CN})$	Zuordnung
3642 s	3571 s	3584 s	$\nu \text{ C-N} + \nu \text{ C}\equiv\text{N}$
2418 s	--	--	?
2323 m	2286 st	2292 m	$\nu_{\text{sym}} \text{ C-N} + \nu_{\text{as}} \text{ C}\equiv\text{N}$
2249 m	2232 m	2232 st	$\nu_{\text{sym}} \text{ C}\equiv\text{N}$
2173 sst	2179 sst	2175 sst	$\nu_{\text{as}} \text{ C}\equiv\text{N}$
1408 m	1344 m	1367 m	$\nu_{\text{as}} \text{ C-N}$
1387 Sch	--	1026 m a)	
913 s	930 m	916 s	$\nu_{\text{sym}} \text{ C-N}$
		905 Sch	
631 m	664 m	652 s	$\delta \text{ C-N-C}$
$\left. \begin{matrix} 568 \\ 558 \end{matrix} \right\} \text{ss}$	543 s	$\left. \begin{matrix} 569 \\ 561 \end{matrix} \right\} \text{a)}$	$\delta \text{ N-C}\equiv\text{N}$
520 s	529 m	-- b)	$\delta \text{ N-C}\equiv\text{N}$
498 m	518 m	--	$\gamma \text{ N-C}\equiv\text{N}$

a) Die Zuordnung dieser Banden ist nicht sicher.

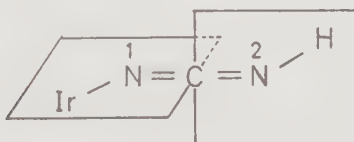
b) Die Banden werden von den Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppen verdeckt.

4.4 Trans-Hydrogencyanamido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)

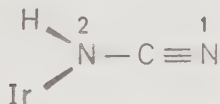
Das Hydrogencyanamidanion ($\text{H}=\text{C}=\text{N}^- \longleftrightarrow \text{H}-\text{C}\equiv\text{N}^-$) ist isoelektronisch mit der Stickstoffwassersäure N_2H_5^+ und besitzt die Symmetrie C_s .

Grundsätzlich sind auch bei Hydrogencyanamido-Komplexen zwei isomere Formen möglich:

a) Carbodiimid-Form



b) Cyanamid-Form



Beide Isomere enthalten außer dem Einheitselement E kein Symmetrieelement (Punktgruppe C_1), so daß die neun Normalschwingungen (vier Valenz- und fünf Deformationsschwingungen) der fünfatomigen Einheit sowohl IR-aktiv als auch Raman-erlaubt sind.

Eine Unterscheidung der beiden Isomeren anhand schwingungs-spektroskopischer Daten ist schwer zu treffen (Tab. 14).

Bei Koordination des Liganden über das Amid-Stickstoffatom N(2) (Cyanamid-Form) an das Metall sollte der Dreifachbindungscharakter der CN-Gruppe gegenüber dem freien Hydrogencyanamid verstärkt, die

Tabelle 14:

IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Cyanamid- und der Carbodiimid-Gruppierung $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ bzw. $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{as CN}}$	$\nu_{\text{sym CN}}$	δ_{HNC}	δ_{NCN}	$\Delta\nu$ a)
H_2NCN 87) b) (Argon-Matrix)	as 3498 sym 3401	2264	1061	-	-	1203
$\text{Na}(\text{HNCN})$ (KBr)	3294	2112	1254	1150	582	858
$\text{K}(\text{PhNCN})$ 88) (Nujol)	-	2110sst	1290st	-	-	820
HNCNH 87) c) (Argon-Matrix)	2097	2097	1270 d)	-	537	827
$(\text{CH}_2)_2\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_2$ 89) (flüssig)	-	2190sst	1516(Ra)	-	734st	674
$\text{Na}_2(\text{NCN})$ 90) e) (Nujol)	-	2120	1234	-	598	886
$\text{Hg}_2(\text{NCN})$ 90) e) (Nujol)	-	2075	1322	-	647	753
$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{NCNH})_4]$ 88) (Nujol)	3333s	2140sst	1160s	1253st	-	980
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{CO})(\text{NCNH})$ (KBr)	3325s	2140sst 2080Sch h) 2155sst	1284s f)	1035m	-	851
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{CO})(\text{NCND})$ (KBr)	2462s	2140sst	1263s	- g)	-	-
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrNCN}(\text{CO})$ 90) (KBr)	-	2097sst 2103sst h)	1410st(Ra)	-	-	687

- a) $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}^{\text{CN}} - \nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$.
- b) Bei mono- und dialkylierten Cyanamiden ^{88) 91)} liegt die $\nu_{\text{as}}^{\text{CN}}$ -Schwingung im Bereich von 2220 - 2270 cm^{-1} , die $\nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$ -Schwingung um 750 cm^{-1} .
- c) Alkylierte Carbodiimide ^{92) 93)} absorbieren im Bereich von 2000 - 2200 ($\nu_{\text{as}}^{\text{CN}}$) und 1200 - 1400 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$).
- d) Berechnet aus der Kombinations-Schwingung $\tau_{\text{NH}} + \nu_{\text{sym}}^{\text{CN}} = 2169 \text{ cm}^{-1}$ ($\tau_{\text{NH}} \cdot 896 \text{ cm}^{-1}$). ⁹⁰⁾
- e) Sowohl die $\nu_{\text{as}}^{\text{CN}}$ als auch die $\nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$ sind IR-aktiv, obgleich die N=C=N-Gruppe linear und die NC-Abstände gleich sind (Röntgenstrukturanalyse). Eine Begründung wurde von den Autoren nicht angegeben. ⁹⁰⁾
- f) Die Zuordnung der $\nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$ wurde aufgrund der geringen Verschiebung der Bande bei einem H/D-Austausch vorgenommen.
- g) Die δ DNC-Deformations-Schwingung wird vermutlich von sehr intensiven Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppe bei 750 cm^{-1} verdeckt.
- h) In CHCl_3 .

NC-Bindung dagegen geschwächt werden. Für die daraus resultierende Verschiebung der ν^{CN} -Frequenzen ist zu erwarten, daß die Aufspaltung zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen ν^{CN} -Valenzschwingung $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}^{\text{CN}} - \nu_{\text{sym}}^{\text{CN}}$ größer wird.

Liegt der Komplex dagegen in der Carbodiimid-Form vor, sollte die Aufspaltung $\Delta\nu$ gegenüber dem Anion $(\text{NCNH})^-$ geringfügig abnehmen (Tab. 14).

Im Natrium-Salz des Hydrogencyanamids ist $\Delta\nu = 858 \text{ cm}^{-1}$, im Komplex dagegen 851 cm^{-1} . Diese kleine Verschiebung der ν CN-Schwingungen spricht dafür, daß der Komplex in der Carbodiimid-Form vorliegt.

Auch die Lage der ν CN-Absorptionen bei 2140 und 1300 cm^{-1} im Hydrogencyanamido-Komplex des Iridiums deutet darauf hin, daß der Ligand über das Nitril-Stickstoffatom N(1) (Carbodiimid-Form) an das Metall gebunden ist (Tab. 14). Z. B. liegt die $\nu_{\text{as}} \text{ CN}$ -Schwingung im μ -Carbodiimido-bis [(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)] -Komplex (siehe 4.5) bei 2100 cm^{-1} ; die symmetrische

ν CN-Schwingung wird dagegen im Bereich von $1200 - 1500$ beobachtet.

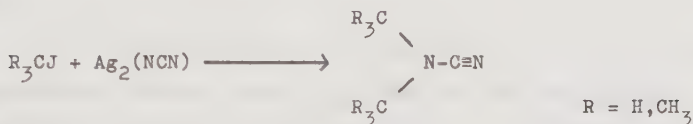
Für Cyanamide ist die entsprechende ν CN-Absorption bei $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

4.5 μ -Carbodiimido-bis [(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)]

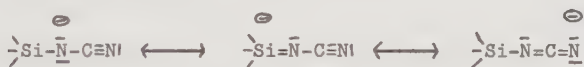
Das lineare, dreiatomige Dicyanamid-Dianion $(\text{NCN})^{2-}$ (Punktgruppe $D_{\infty h}$) ist isoelektronisch mit dem Azid-Ion N_3^- . Im Kristallgitter sind die beiden endständigen Stickstoffatome von den Kationen umgeben ⁹⁰⁾.

Das komplexchemische Verhalten dieses Liganden ist bisher, im Gegensatz zum Azid-Ion ⁸²⁾, überraschenderweise nur wenig untersucht worden.

Alkyljodide reagieren mit Disilbercyanamid zu Dialkylcyanamiden, Silyljodide dagegen zu Disilylcarbodiimiden:

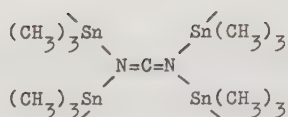


Wannagat ⁸⁹⁾ führt diese unterschiedlichen Reaktionen darauf zurück, daß in dem Silylderivat zwischen dem Silicium- und dem benachbarten Stickstoffatom eine starke $p\pi-d\pi$ Wechselwirkung besteht. Dadurch wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff stark in Anspruch genommen und die Zwischenstufe



wird von der zweiten Silylgruppe am freien N-Atom angegriffen. Ein Alkyl-Rest dagegen erhöht infolge induktiven Elektronenschubs die Elektronendichte am benachbarten N-Atom und die Reaktion führt zum entsprechenden Cyanamid.

Von dem Zinn-Komplex ⁹⁴⁾ $[(CH_3)_3Sn]_2N_2C$, aus $(CH_3)_3SnCl$ und $Ag_2(NCN)$ zugänglich, ist die Kristallstruktur bekannt. Die Verbindung ist polymer gebaut:



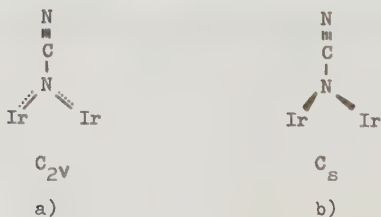
Bei der Umsetzung der Vaska-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Dinatriumcyanamid $\text{Na}_2(\text{NCN})$ in $\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$ erhält man bei Raumtemperatur in guter Ausbeute einen leuchtend gelben kristallinen Komplex. Die Elementaranalysen ($\text{Ir} : \text{N} = 1 : 1$), das osmometrisch in Benzol ermittelte Molgewicht ^{+) und das IR-Spektrum (Tab. 11,14) weisen die Verbindung als zweikernigen Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{N}_2\text{C}$ mit einem NCN-Brückenliganden aus.}

Wie bei den dimeren Komplexen mit einem Azido-Brückenliganden sind auch beim Cyanamido-Komplex grundsätzlich mehrere isomere Formen möglich.

I. Carbodiimid-Form:



II. Cyanamid-Form:



Bei starker π -Wechselwirkung zwischen dem Metall und den Stickstoffatomen ist bei der Carbodiimid(Ia)- und der Cyanamid-Form(IIa) eine lineare bzw. planare Anordnung des Grundgerüsts $\text{Ir}_2\text{N}_2\text{C}$ zu erwarten.

Bei schwacher π -Bindung wird für das Carbodiimid-Isomere(Ib) eine Struktur, ähnlich der des Dimethylallens, resultieren. Für das Cyanamid-Isomere(IIb) wird die planare Anordnung der $\text{Ir}_2\text{N}_2\text{C}$ -Gruppe ebenfalls stark gestört. Das Amid-Stickstoffatom ist nahezu sp^3 -hybridisiert.

Näherungsweise ⁹⁵⁾ kann für beide Isomeren die lokale Symmetrie der linearen bzw. planaren Metall-Cyanamid-Gruppierung betrachtet werden. Die Gruppentheorie liefert für die charakteristischen ν CN- und ν IrN-Valenzschwingungen des Grundgerüsts folgende Aufteilung:

Carbodiimid-Form

$$n_{\Sigma_g^+} = 2(\text{Ra})$$

$$n_{\Sigma_u^+} = 2(\text{IR})$$

Cyanamid-Form

$$n_{A_1} = 3(\text{Ra+IR})$$

$$n_{B_1} = 1(\text{Ra+IR})$$

Nach den Auswahlregeln gilt somit für das Carbodiimid-Isomere (Inversionszentrum) das Alternativverbot, während für die Cyanamid-Form

+)

Das gefundene Molgewicht von 1200 liegt allerdings beträchtlich unter dem für die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{N}_2\text{C}$ berechneten (ber.: 1529,65). Der Komplex ist jedoch in Lösung sehr labil und spaltet leicht Triphenylphosphin ab.

alle vier Valenzschwingungen sowohl IR-aktiv als auch Raman-erlaubt sind.

Der zweikernige Iridium-Komplex zeigt im IR eine sehr intensive Absorption bei 2100 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ zuzuordnen ist und im Raman eine starke Bande bei 1410 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}\text{NCN}$), die nicht im IR beobachtet wird. Bei 2100 cm^{-1} wird im Raman-Spektrum ^{+) jedoch ebenfalls eine Absorption gefunden. Die Zuordnung ist aufgrund der verschwindend geringen Intensität nicht sicher (Verunreinigung?). Bei nicht linearer Anordnung der Carbodiimid-Gruppierung(Ib) ist das Alternativverbot nicht streng erfüllt und die $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ -Schwingung kann auch im Raman erlaubt sein. 93) ++)}

Die symmetrische und antisymmetrische Ir-N-Schwingung kann nicht einwandfrei zugeordnet werden. Im Bereich von $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ werden folgende Banden beobachtet (in cm^{-1}):

IR 613 st, 572 m, 566 Sch, 540 m

Ra 615 Sch, 582 m, 565 sst, 542 m.

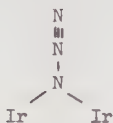
Diese spektroskopischen Ergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß in dem dimeren Iridium-Komplex eine Carbodiimid-Brücke vorliegt. Vermutlich ist die Anordnung des Grundgerüsts nicht linear.

Im isoelektronischen μ -Azido-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrN}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ BF_4 ⁹⁶⁾ sind dagegen, nach ^{14}N -NMR-Untersuchungen, die Metalle nur

+) Für die Aufnahme der Raman-Spektren danke ich Herrn Dr. C. Oetker.

++) Interessanterweise ist auch im trans-Hydrogencyanamido-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)-Komplex die $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ -Schwingung im Raman-Spektrum ungewöhnlich schwach, im Hydrogencyanamid-Ion $(\text{NCNH})^-$ dagegen stark.

über ein N-Atom verbunden:



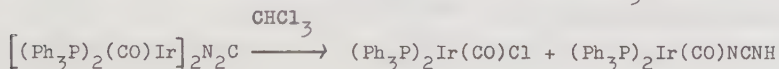
Ein Vergleich der ν CO-Valenzschwingungen (in CHCl_3) der Carbo-
diimido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}(1)\text{CN}(2)\text{X}$ (Tab. 11).

X = CN	ν CO	1983 cm^{-1}
H	ν CO	1964 cm^{-1}
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	ν CO	1915 cm^{-1}

zeigt, daß die ν CO-Frequenz sehr stark von der Gruppe X am N(2)-
Atom abhängt.

In CHCl_3 -Lösung wird die Carbodiimid-Brücke irreversibel gespalten.
Läßt man eine Lösung des μ -Carbodiimido-Komplexes zwei Tage in
Chloroform unter Stickstoff bei 20° stehen, treten im IR-Spektrum
neue starke Absorptionen bei 2155 cm^{-1} und 1964 cm^{-1} (vgl. Tab. 11,
14) auf, während die ursprünglichen Banden bei 2100 ($\nu_{\text{as}} \text{NCN}$) und
 1915 (ν CO) nahezu verschwinden. Nach Abziehen des Lösungsmittels
erhält man ein Gemisch der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = Cl und NCNH)
(IR, fest in KBr).

Der μ -Carbodiimido-Komplex reagiert somit mit CHCl_3 nach:



5. REAKTION DER PLANAREN d^8 -KOMPLEXE $(Ph_3P)_2M(CO)X$

(M = Rh, Ir) MIT NEUTRALEN UND ANIONISCHEN CYANO-

OLEFINEN

Reaktionen des π -aciden Tetracyanoäthylens (TCNE) mit Übergangsmetallkomplexen sind Gegenstand vieler Untersuchungen. Die Bindung des TCNE an ein Übergangsmetallatom ist überraschend vielseitig. In Carbonylkomplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram $M(CO)_5TCNE$ ⁹⁷⁾ und einigen d^8 -Übergangsmetall-Komplexen wie $(Ph_3P)_2M(CO)Cl \cdot TCNE$ (M = Rh, Ir) ⁶⁸⁾, $Pt(PPh_3)_2TCNE$ ⁹⁸⁾, $(Et_3P)_2PtH(CN) \cdot TCNE$ ⁵¹⁾ ist das Cyanoolefin über die C=C-Doppelbindung ⁶⁶⁾ (siehe 3.6) an das Zentralatom gebunden. Koordination über ein Nitril-Stickstoffatom wurde in Komplexen des Vanadins ($\pi-C_5H_5VXTcNE$) (X = Cl, Br, J) ⁹⁹⁾ gefunden. Basolo und Mitarb. ¹⁰⁰⁾ erhielten bei der Umsetzung von N.N'-Äthylenbis(acetylacetoniminato)-kobalt(II) $[Co(acacen)]$ mit TCNE in Gegenwart von Pyridin dimere, sehr instabile Komplexe $[Co(acacen)py]_2TCNE$, für die eine Struktur mit TCNE-Brücken vorgeschlagen wurde. Ferrocen ¹⁰¹⁾ bildet charge-transfer Komplexe; mit Kobaltocen ¹⁰²⁾ und Dibenzolchrom ¹⁰³⁾ findet dagegen eine vollständige Ladungstrennung und Salz-bildung statt. Keteniminato-Verbindungen $(M-N=C=C(CN)-C(CN)_2R$ (R = H, $CH_2-C_6H_5$) entstehen durch Einschiebung von TCNE in die Metall-Wasserstoffbindung einiger Iridium(I)-Hydridio-Komplexe ⁶⁴⁾ und in die Metall-Kohlenstoffbindung ¹⁰⁴⁾ ¹⁰⁵⁾, z. B. von $(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2CH_2C_6H_5$.

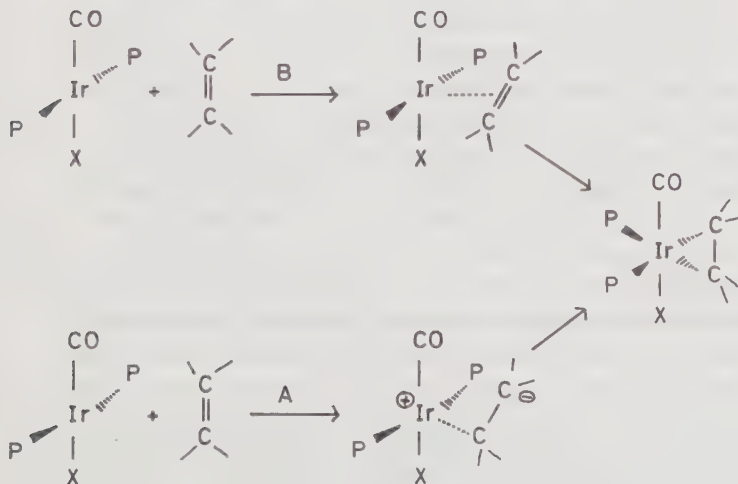
5.1 Umsetzung mit den neutralen π -aciden Olefinen Tetracyano-äthylen (TCNE), Fumarsäuredinitril (FDN) und Acrylnitril (AN)

Die Reaktionen wurden in Benzol oder in einem Benzol-Äthanol-Gemisch bei Raumtemperatur durchgeführt. Das entsprechende Cyanoolefin wurde in etwa fünffachem Überschuß eingesetzt.

5.1.1 Bildung von Additionsverbindungen

Wie von Baddley ⁶⁸⁾ beschrieben, erhält man in den meisten Fällen von den Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand) in schneller Reaktion die farblosen bis schwach gelben, im Reaktionsmedium schwer löslichen Olefin-Addukte. Die entsprechenden Rhodium-Komplexe bilden nur mit TCNE gelbe Additionsverbindungen (Tab. 6 - 8).

Die Bildung der π -Addukte ^{59) 106)} kann als Synchron-Prozeß (B) oder über einen Zweistufenmechanismus (A) ablaufen:



Ausführliche kinetische und spektroskopische Untersuchungen an dem System cis- und trans- $(F_3C)(NC)CC(CN)(CF_3)$ und $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ ¹⁰⁶ deuten darauf hin, daß eine Zwischenstufe existiert, in der das Olefin um die zentrale C-C-Achse frei drehbar ist und somit die Bildung des π -Adduktes nach einem Zweistufenmechanismus (A) abläuft.

Bei Umsetzung der Iridium-Komplexe mit großvolumigen anionischen Liganden wie Methyltetrazolat, Trifluormethyltetrazolat, Succinimid und Phthalimid mit TCNE, in Benzol, verfärbt sich die Reaktionslösung langsam dunkelrot. Es konnten, nach Zugabe von Pentan, nur sehr uneinheitliche Produkte isoliert werden.

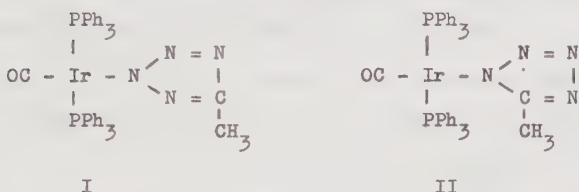
Das IR-Spektrum des weißbraunen Produktes aus $(Ph_3P)_2Ir(CO)N_4C(CH_3)$ und TCNE zeigt z. B. neben den charakteristischen Absorptionen der PPh_3 -Liganden eine intensive Bande bei 2067 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$) und im Bereich der ν^{CN}_{TCNE} -Valenzschwingungen Banden bei 2155 s , 2195 m , 2218 Sch , 2225 m und 2269 s .

Das rotviolette Reaktionsprodukt aus $(Ph_3P)_2Ir(CO)$ Succinimid und TCNE absorbiert im IR bei 2090 st ($\nu\text{ CO?}$), 2160 st und 2205 st . Daneben enthält das Spektrum auch die charakteristischen Schwingungen des Succinimido- und der Ph_3P -Liganden. Die intensiven Absorptionen im Dreifachbindungsgebiet und die Farbe des Produktes deuten darauf hin, daß der TCNE-Ligand über ein Nitril-Stickstoffatom an das Metall gebunden ist (Tab. 15). Der Stickstoffgehalt der Verbindung ist mit $\sim 10\%$ ungewöhnlich hoch.

Mit Fumarsäuredinitril (FDN) reagieren die Imido-Komplexe, auch in der Wärme, nicht mehr. Von den Tetrazolato-Komplexen wurden dagegen

sowohl mit FDN als auch mit Acrylnitril (AN) farblose Olefin-Addukte erhalten, die jedoch ebenfalls durch Nebenprodukte verunreinigt waren.

Der Methyltetrazolato-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)-Komplex liegt nach $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen ⁷³⁾ ¹⁰⁷⁾ ¹⁰⁸⁾ als ein Gemisch von zwei isomeren Formen I und II vor: ⁺)



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Darstellungsmethode (aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und $\text{Na}[\text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3)]$ bzw. aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ und CH_3CN) entstehen die Isomeren I und II in unterschiedlichem Verhältnis. ⁷³⁾

Die Intensität der ν CO-Valenzschwingung der beiden Isomeren ist offensichtlich sehr verschieden, da die integrale Intensität in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode des Komplexes ungewöhnlich stark schwankt: $A = 7,92 \cdot 10^4 [\text{cm}^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{litr}]$ (nucleophiles Austauschprodukt) und $A = 9,41 \cdot 10^4 [\text{cm}^{-2}\text{Mol}^{-1}\text{litr}]$ (Cycloaddukt).

⁺) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den beiden Singulets der Methylprotonen bei -1,36 ppm und -1,26 ppm für die Isomeren I und II noch einen dritten Pik bei -1,83 ppm (in CDCl_3 mit TMS als internen Standard). Nach Zugabe von Fumarsäuredinitril zur Lösung des Komplexes in CDCl_3 wird dieser Pik nicht mehr beobachtet. Eventuell handelt es sich um die Absorption des Lösungsmitteladduktes.

Bei Zugabe von Fumarsäuredinitril im Überschuß zur Lösung des Komplexes in CDCl_3 reagiert offensichtlich nur ein Isomeres. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das Signal bei $-1,36$ ppm nach tieferem Feld ($-1,95$ ppm) verschoben, während die Lage des anderen Piks konstant bleibt ($-1,27$ ppm).

5.1.2 Austausch der anionischen Liganden

Bei der Reaktion von TCNE mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ in Benzol wird die Reaktionslösung langsam dunkelrot. Es können bei Zugabe von Pentan nur sehr unsaubere und instabile Produkte isoliert werden (starke Absorptionen im IR bei 2150 cm^{-1}).

In einem Benzol-Äthanol Gemisch jedoch erhält man bei 25° in schneller Reaktion und guter Ausbeute überraschenderweise das Cyano-TCNE-Addukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)⁺⁾ .

Der Azido-Komplex des Iridiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ reagiert bei Raumtemperatur in Benzol/Äthanol zur entsprechenden Additionsverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3 \cdot \text{TCNE}$ (Tab. 6), in der Wärme jedoch ebenfalls zum Cyano-TCNE-Addukt.

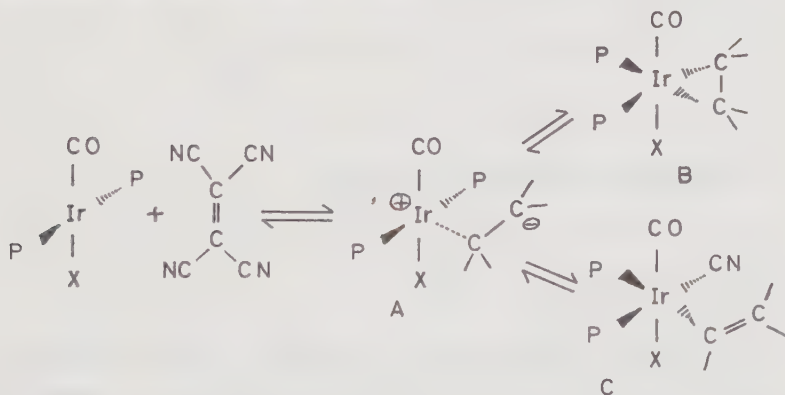
Die Addukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) wurden auch unabhängig aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und TCNE in Benzol dargestellt.

Baddley und Mitarbeiter¹⁰⁹⁾ erhielten das Cyano-TCNE-Addukt des Iridiums auch aus dem Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NCC}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2\text{H}) \cdot \text{TCNE}$

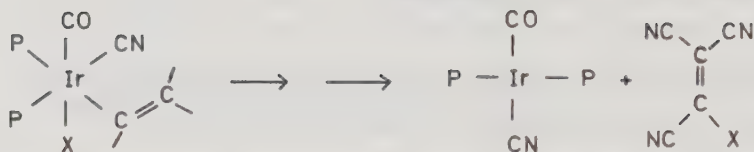
⁺⁾ Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ entsteht bei Raumtemperatur und langer Reaktionszeit in Benzol/Äthanol eine gelbe, schwer lösliche Verbindung, die offensichtlich kein CO enthält. Neben den Absorptionen der PPh_3 -Gruppen zeigt das IR-Spektrum zwei intensive Absorptionen bei 2140 und 2222 cm^{-1} .

durch Erhitzen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$.

Man kann annehmen, daß-wie bei Bildung der Olefin-Addukte (siehe 5.1.1) - TCNE vom Komplex nucleophil angegriffen wird. ^{106) 110)} Äthanol stabilisiert als polares Lösungsmittel die dipolare Zwischenstufe (A). Unter Wanderung einer Cyanid-Gruppe ¹¹¹⁾ bildet sich der sechsfach koordinierte labile Komplex (C).



Eine entsprechende Reaktion wird bei der Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{ClCCCl}_2)$ aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl}_2\text{CCCl}_2)$ in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Äthanol beobachtet. ^{106) 112)} Unter der Annahme, daß alle Schritte reversibel sind, kann die Zwischenstufe A durch Übertragung der Cyanid-Gruppe oder des anionischen Liganden X zurückgebildet werden und von hier aus die Ausgangsprodukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ und TCNE bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN})$ und $(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})\text{X}$.



Die Tricyanovinylhalogenide sind instabil und zerfallen oberhalb von -80°C sehr schnell. ¹¹³⁾

Mit überschüssigem TCNE wird der Cyano-TCNE-Komplex

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN})$ TCNE gebildet.

5.1.3 Bildung von Tetrazolato-Komplexen

Das komplexgebundene Azid-Ion reagiert mit Nitrilen oft in schneller Reaktion und unter milden Bedingungen zum entsprechend substituierten Tetrazolat. ^{73) 82) 107)}

Der Azido-Komplex des Rhodiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ bildet mit Fumarsäuredinitril (FDN) in Benzol im Gegensatz zum entsprechenden Iridium-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ kein Olefin-Addukt, sondern reagiert bei Raumtemperatur schnell zum Tetrazolato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))$. Das IR-Spektrum (fest in KBr) zeigt neben den Absorptionen der PPh_3 -Liganden Banden bei 2221 m (νCN), 1998 sst (νCO), 1633 m ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1400 m , 1311 m , 1232 s , 1130 m , 960 st cm^{-1} .

Mit Acrylnitril (AN) reagieren die Azido-Komplexe des Iridiums und Rhodiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ bei $\sim 40^{\circ}$ ebenfalls zu Tetrazolato-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2)$. Der Iridium-Komplex bildet bei Raumtemperatur ein Olefin-Addukt, das jedoch bei erhöhter Temperatur teilweise zerfällt.

5.2 Umsetzungen mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid (TCNE)

Bei der Umsetzung der "Vaska-Verbindung" $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Kalium-tetracyanoäthylenid (KTCNE) in $\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$ erhält man nach 4 Stdn. bei Raumtemperatur in guter Ausbeute eine orangegelbe, mikrokristalline Verbindung(I). Bei langer Reaktionsdauer (mehrere Tage) wird nur ein rotorange-farbener Komplex (IIa) in sehr geringer Ausbeute isoliert. Diese Verbindung kann auch als Nebenprodukt (Aufarbeitung der Mutterlauge) in geringer Menge bei kurzen Reaktionszeiten erhalten werden.

Bei der Reaktion der analogen Rhodium-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit KTCNE wird nur eine rotorange-farbene Verbindung (IIb) allerdings in guter Ausbeute erhalten.

Die isolierten Komplexe zeigen in CH_2Cl_2 eine sehr intensive, nahezu symmetrische ν CO-Valenzschwingung bei 2000 cm^{-1} (Tab. 15,16).

Die Lage dieser ν CO-Schwingung deutet auf einen vierfach koordinierten Ir(I)- bzw. Rh(I)-Komplex ⁵⁶⁾ hin. Die Intensität der charakteristischen Absorptionen des PPh_3 -Liganden läßt auf ein Verhältnis von $\text{CO} : \text{PPh}_3 = 1:2$ schließen. Die Elementaranalysen ergeben für den orangegelben Ir(I)-Komplex(I) ein Verhältnis von $\text{Ir} : \text{N} = 1:2$, für die rotorangen Komplexe (IIa u. IIb) ein Verhältnis $\text{Metall} : \text{N} = 1:3$; die osmometrisch in CHCl_3 ermittelten Molgewichte weisen die Verbindungen als zweikernige Komplexe aus.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß es sich beim gelborangen Iridium(I)-Komplex (I) um eine dimere Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2^{\text{TCNE}}$ mit Tetracyanoäthylen als Brückenliganden handelt. Tabelle 15 enthält die IR-Absorptionen von (I) sowie einiger anderer TCNE-Verbindungen.

Tabelle 15:

IR-Spektren einiger TCNE-Verbindungen im Bereich von $2400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (fest in KBr).

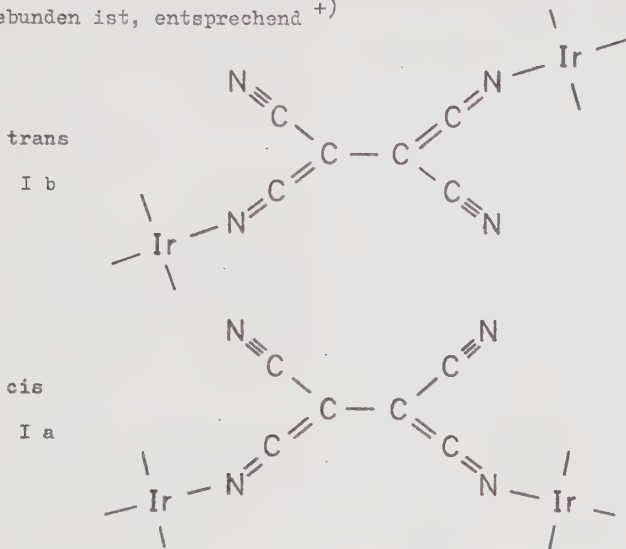
	$\nu \text{ C}\equiv\text{N}$	$\nu \text{ C}\equiv\text{O}$	$\nu \text{ C}=\text{C}$	
TCNE	2255 sst 2216 st	-	1570(Ra)	
KTCNE 99) 114)	2253 s 2198 st 2178 st 2171 st	-	1370 st	
$\text{Na}_2^{\text{TCNE}}$ 99) 114)	2160 st 2095 st	-	1260 m	984 s
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2^{\text{TCNE}}$ a)	2175 st 2098 sst	1972 Sch} b) 1965 sst}	1256 m	976 s
H_2^{TCNE}	2268 m	-		

a) Die Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppen sind nicht aufgeführt.

b) In CH_2Cl_2 wird nur eine symmetrische Bande bei 1972 cm^{-1} beobachtet.

Aus dem Vergleich der IR-Absorptionen von (I) und des Dinatrium-tetracyanoäthandiids läßt sich schließen, daß eine TCNE^{2-} -Brücke

über die Stickstoffatome der Nitril-Gruppen an das Zentralatom gebunden ist, entsprechend +)



Bei einer Koordination des TCNE²⁻-Brückenliganden über die C-Atome der zentralen C-C-Bindung sollte man eine starke kurzweilige Verschiebung der ν CN-Valenzschwingung gegenüber dem freien TCNE²⁻-Anion erwarten. Im Tetracyanoäthan liegt die langwelligste ν CN-Valenzschwingung bei 2268 cm^{-1} ; in den TCNE-Addukten einiger d⁸-Übergangsmetallkomplexe wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}^{68)}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{TCNE})\text{Cl}^{116)}$ mit einer Cyclopropan-ähnlichen Struktur

+) Sowohl beim cis- als auch beim trans-Isomeren ist das Molekül wahrscheinlich um die zentrale C-C-Bindung verdreht. ¹¹⁵⁾

beobachtet man die ν CN-Valenzschwingung bei 2235 bzw. 2211 cm^{-1} .

Basolo und Crumbliss ¹⁰⁰⁾ schlugen für die Komplexe

$[\text{Co}(\text{acacen})\text{py}]_2\text{TCNE}$ ebenfalls einen über Stickstoff gebundenen TCNE-Brückenliganden vor. Die ν CN-Valenzschwingungen der beiden isomeren Kobalt-Komplexe ¹⁰⁰⁾ stimmen nicht mit den ν CN-Schwingungen des zweikernigen Iridium-Komplexes überein.

CNDO/2 - Berechnungen ⁹⁹⁾ an TCNE, $\text{TCNE}^{\cdot -}$ und TCNE^{2-} ergaben für die zentrale C-C-Bindung im Tetracyanoäthandiid eine π -Bindungsordnung von 0,12 (TCNE : 0,86). Im komplexgebundenen TCNE^{2-} wird die ν C-C-Valenzschwingung der zentralen C-C-Bindung nur geringfügig verschoben (1260_{frei} bzw. 1256 cm^{-1} _{gebunden}), so daß auch hier die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung vermutlich eingeschränkt ist. Messungen des Dipolmomentes in Benzol bei 25°C ergaben für den Komplex(I) ein Dipolmoment von $\mu = 7,00$ D. Es wird daher angenommen, daß das cis-Isomere (Ia) vorliegt.

Für das cis-Isomere (Punktgruppe C_{2v}) sind vier ν CN-Schwingungen zu erwarten, die sich wie $2A_1$ und $2B_1$ transformieren und nach den Auswahlregeln alle im IR-Spektrum auftreten sollten; für das trans-Isomere (Punktgruppe C_{2h}) sind dagegen 2 ν CN-Schwingungen (B_u) IR-aktiv und zwei (A_g) Raman-erlaubt. Die Zahl der ν CN-Schwingungen läßt jedoch keinen Schluß auf die Symmetrie zu, da auch bei Ferrocenolefinen und -aliphaten häufig nicht alle zu erwartenden ν CN-Valenzschwingungen gefunden werden. So beobachtet man in Ketaniminato-Iridium(III)-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NC}(\text{CN})\text{CC}(\text{CN})_2\text{H}) \cdot \text{TCNE}$ nur 3 ν CN-Valenzschwingungen ⁶⁴⁾, in Tricyanovinylverbindungen

$(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) nur eine ν CN-Schwingung. 117)

Eine asymmetrische Verbrückung der Iridiumatone über zwei Cyano-Gruppen, die am gleichen Kohlenstoff gebunden sind, erscheint unwahrscheinlich.

In den dimeren Komplexen (IIa) und (IIb) fungiert 1.1.2.3.4.4.-Hexacyanobutendiid (HCBD) als Brückenligand. Tabelle 16 enthält die IR-Banden vom Dinatriumsalz des cis- und trans-HCBD und von IIa und IIb.

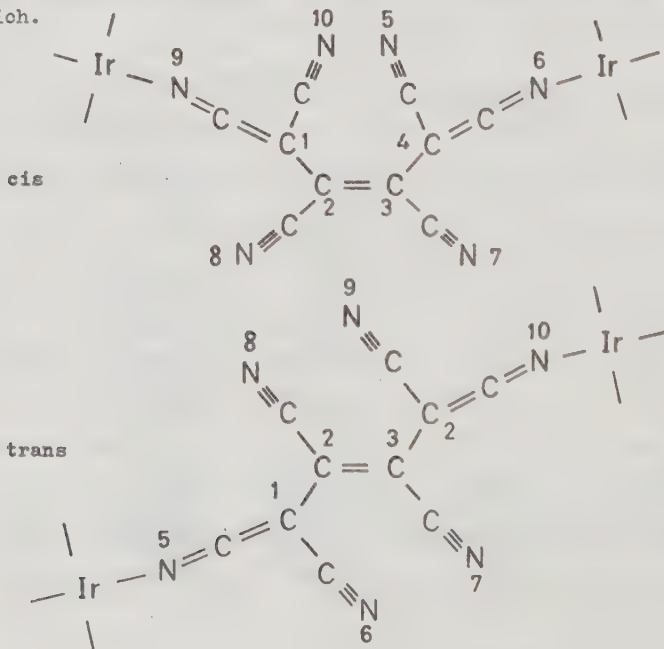
Tabelle 16:

IR-Spektren verschiedener Hexacyanobuten-Verbindungen im Bereich von 2400 - 800 (in cm^{-1} ; fest in KBr).

cis-HCBD ¹¹⁸⁾		trans-HCBD ¹¹⁸⁾		$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}]_2\text{HCBD}^{\text{a)}$	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{HCBD}^{\text{a)}$
$\nu \text{C}\equiv\text{N}$	2174	2232	2174	2203s 2195Sch 2181st 2170Sch 2141st	2207s 2196Sch 2181st 2147st ^{b)} 2136st ^{b)}
$\nu \text{C}=\text{O}$	2128			2130Sch 1998sst	2122Sch ^{c)} 1982sst ^{c)} 1973sst ^{c)}
$\nu \text{C}=\text{C}$	1531	1515		1523Sch 1510s	1531s 1513Sch
	1359			1344s	1346s
	1289	1279		1296st	1295st
		1263		1268Sch	1273m
	1250				1260Sch
		1029		1020Sch	1019Sch
		806		812s	812s

- a) Die Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppen sind nicht aufgeführt.
- b) In Methylenchlorid wird nur eine symmetrische Bande bei 2137 cm^{-1} beobachtet.
- c) In Methylenchlorid wird nur eine symmetrische Bande bei 1982 cm^{-1} beobachtet.

Der Vergleich der IR-Spektren weist darauf hin, daß die Komplexe fast ausschließlich in der trans-Form (in Bezug auf die zentrale C=C-Doppelbindung) vorliegen. IIa und IIb enthalten nach dem IR-Spektrum jedoch auch geringe Anteile der entsprechenden cis-Verbindung. Eine Trennung der beiden Isomeren war bisher nicht möglich.



Einfache HMO-Berechnungen an HCBD^{2-} ¹¹⁹⁾ ergeben, daß die π -Elektronendichte an den Stickstoffatomen der endständigen Nitril-Gruppen am größten ist. Es wird angenommen, daß der Ligand HCBD^{2-} wie andere Percyano-Liganden ($\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$) ⁸⁵⁾ über die Stickstoffatome der größten π -Elektronendichte an das Metall koordiniert ist.

Im $\text{cis-K}_2\text{HCBD}$ ¹¹⁵⁾ steht das Anion HCBD^{2-} über die Nitril-Stickstoffatome mit den Gegenionen Kalium in Wechselwirkung und das Molekül ist sowohl um die C(1)-C(2) und C(3)-C(4)-Achse (ungefähr 29°) wie auch um die C(2)-C(3)-Achse (ungefähr 12°) verdreht. Für das trans-Isomere berechnete Hoffmann ¹¹⁵⁾ ebenfalls große Verdrehungswinkel [C(1)-C(2), C(3)-C(4) ungefähr 20° ; C(2)-C(3) ungefähr 20°]. Dadurch werden die starken sterischen Hinderungen zwischen den Nitril-Stickstoffatomen (cis-Isomeres : N(5)-N(10); trans-Isomeres : N(6)-N(7); N(8)-N(9)) teilweise aufgehoben. Sterische Gründe sprechen somit dafür, daß der HCBD-Brückenligand über die Stickstoffatome N(5) und N(10) (trans-Isomeres) und N(6) und N(9) (cis-Isomeres) an das Zentralatom gebunden ist.

Die dimeren Komplexe (IIa) und (IIb) wurden auch direkt aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ (M = Rh, Ir) und trans- Na_2HCBD in Benzol/ CH_3CN erhalten:



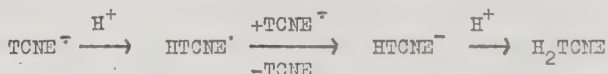
Sie sind mit den bisher beschriebenen Verbindungen identisch. Auch das cis/trans-Verhältnis ist ungefähr gleich.

Die Bildung von (I) läßt sich durch folgende Redoxreaktion beschreiben



d. h. $\text{TCNE}^\cdot$ disproportioniert in Gegenwart der Vaska-Verbindung zu TCNE und TCNE^{2-} . Auch beim Ansäuern von Lösungen von $\text{TCNE}^\cdot$ entsteht ein äquimolares Gemisch aus TCNE und TCNE^{2-} .¹¹⁴⁾ Der Iridium-Komplex wirkt somit in obiger Reaktion offensichtlich als Lewis-Säure.

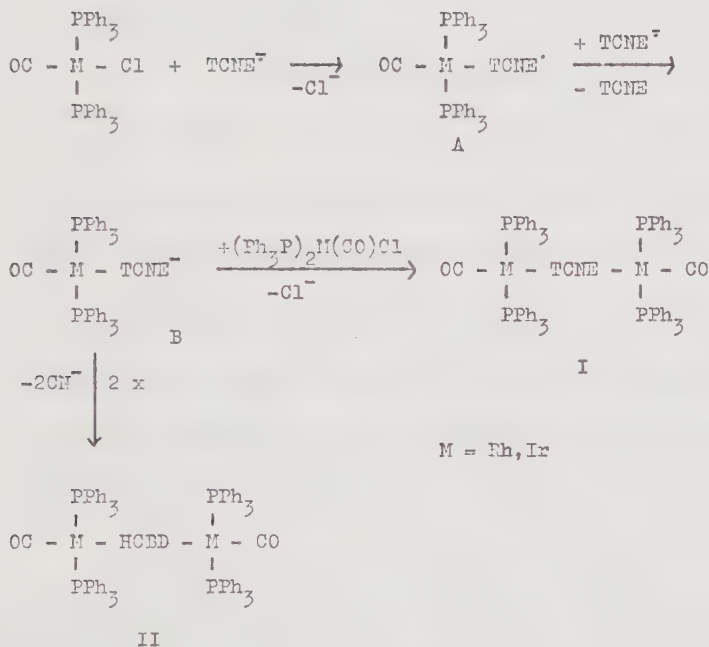
In Analogie zu dem von Webster¹¹⁴⁾¹²⁰⁾ vorgeschlagenen Mechanismus für die Disproportionierung von $\text{TCNE}^\cdot$:



kann man annehmen, daß primär der Chloro-Ligand durch das Radikalanion $\text{TCNE}^\cdot$ verdrängt und der Radikal-Komplex A durch überschüssiges $\text{TCNE}^\cdot$ zum anionischen Komplex B reduziert wird, der nunmehr mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ den Komplex (I) bildet.

Das bei der Reaktion frei werdende TCNE wird komplexgebunden und kann in den isolierten Addukten $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$ ⁶⁹⁾ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CN} \cdot \text{TCNE}$ (M = Rh, Ir) nachgewiesen werden.

Die Additionsverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ (M = Rh, Ir) werden wahrscheinlich durch eine Nebenreaktion (vgl. 5.1.2) gebildet.



Da auch bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ und TCNE^- ein TCNE -Addukt isoliert wurde, kann angenommen werden, daß die Komplexe (IIa) und (IIb) ebenfalls durch Disproportionierung von TCNE^- entstehen. Möglicherweise dimerisiert die Zwischenstufe B unter Abspaltung von Cyanid nach einem Carben-Carbanion-Mechanismus: 121)



Da sich (I) langsam im Reaktionsmedium $(\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}/\text{TCNE}^-)$ zersetzt,

erhält man bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und TCNE^- bei sehr langen Reaktionszeiten (~ 2 Tage) nur noch den Komplex IIa. Vermutlich ist der entsprechende Rhodium-Komplex

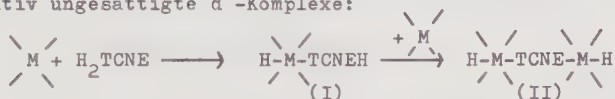
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ noch instabiler und läßt sich daher nicht mehr abfangen.

Zudem hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark vom Zentralatom ab ($\text{Rh} \ll \text{Ir}$). Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit KTCNE läßt sich schon nach ~ 4 Stdn. der eingesetzte Komplex nicht mehr isolieren; bei der analogen Rhodium-Verbindung ist die Reaktion dagegen erst nach etwa vier Tagen beendet. Die Konkurrenzreaktion ($\text{B} \longrightarrow \text{II}$), deren Geschwindigkeit vom Zentralatom relativ unabhängig sein dürfte, ist somit bei der Reaktion des Rhodium-Komplexes mit KTCNE schneller als die Bildung der zweikernigen TCNE-Verbindung ($\text{B} \longrightarrow \text{I}$). Primär entsteht daher nur der Komplex IIb.

Um weiteren Aufschluß über die Reaktionsweise von KTCNE mit d^8 -Übergangsmetallkomplexen zu erhalten, wurde auch der Platin-Komplex $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit dem Radikalanion TCNE^- in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ umgesetzt. Neben einem roten Öl erhält man in guter Ausbeute den farblosen Dicyano-Komplex $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$.^{108) 122)} Nebenprodukte, die einen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus zulassen, konnten nicht isoliert werden.

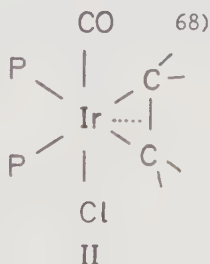
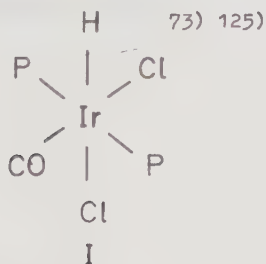
Eine andere, prinzipiell mögliche Darstellungsmethode zweikerniger Komplexe mit einem TCNE-Brückenliganden ist die oxidative Addition¹²³⁾

des C-H aciden 1.1.2.2. Tetracyanoäthan (H_2TCNE)¹²⁴⁾ an koordinativ ungesättigte d^8 -Komplexe:



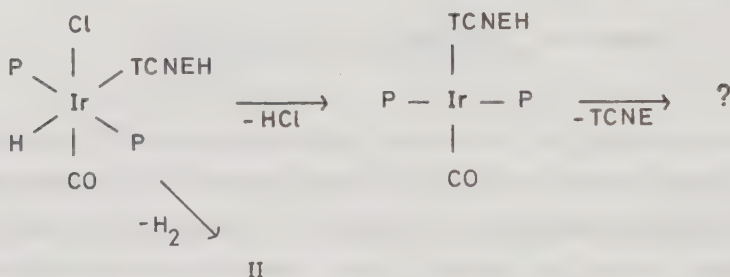
Bei der Umsetzung von Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) $Pt(PPh_3)_4$ mit H_2TCNE im Verhältnis 2 : 1 in Toluol entfärbt sich die gelborange Lösung langsam nach hellgelb. H_2TCNE ist in Toluol nur sehr wenig löslich. Es läßt sich jedoch nur der farblose Komplex trans-Hydrido-cyano-bis(triphenylphosphin)platin(II) (Tab. 4) und freies Triphenylphosphin isolieren. Vermutlich ist der zweikernige Komplex (II) bzw. die Zwischenstufe (I) sehr instabil und der Keteniminato-
(-NCC(CN)C(CN)₂H)- bzw. der TCNE-Brückenligand zerfällt unter Abspaltung von Cyanid (CN).¹⁰⁹⁾

Auch bei der Reaktion von $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ mit H_2TCNE in Benzol im Verhältnis 1 : 1 entfärbt sich die gelbe Reaktionslösung langsam. Additionsverbindungen der Vaska-Verbindung mit kleinen Molekülen wie Olefine, HCl, H_2 und andere sind in den meisten Fällen farblos.⁶¹⁾ Überraschenderweise lassen sich jedoch nur die Komplexe



nachweisen.

Vermutlich zerfällt auch hier die Zwischenstufe:



HCl und TCNE reagieren mit noch vorhandener Ausgangsverbindung zu den obigen Komplexen I und II. Das reversible H_2 -Addukt ist von den hier möglichen Additionsverbindungen am instabilsten ⁶¹⁾ und wird daher vermutlich nicht gebildet. Der als Endprodukt mögliche Hydrido-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ ¹²⁶⁾ konnte nicht nachgewiesen werden.

Baddley ¹⁰⁹⁾ erhielt bei der Umsetzung der sechsfach koordinierten Hydrido-Komplexe des Iridiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClHX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{SnCl}_3$) mit TCNE stets das TCNE-Addukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$. Wahrscheinlich findet primär eine Einschubung von TCNE in die Ir-H-Bindung unter Bildung eines Keteniminato-Liganden $-\text{NCC}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2\text{H}$ statt. ⁵¹⁾ ¹⁰⁹⁾ Unter Abspaltung von HX bildet sich dann auch hier das TCNE-Addukt aus.

6. INTEGRALE INTENSITÄT DER ANTISYMMETRISCHEN

$\nu \text{ N}_3$ -VALENZSCHWINGUNG VON AZIDO-KOMPLEXEN

DES PLATINS UND PALLADIUMS

Die integrale Intensität der antisymmetrischen $\nu \text{ N}_3$ -Valenzschwingung des komplexgebundenen Azid-Ions wurde erstmals vermessen. Eine Interpretation der Meßergebnisse (Tab. 17) ist nicht möglich, da in den bisher untersuchten Komplexen sowohl das Zentralatom als auch die Liganden variiert wurden.

Der Diazido-Komplex des Palladiums liegt in fester Phase in der trans-Form ⁷⁵⁾, in CHCl_3 -Lösung dagegen als Gemisch des cis- und trans-Isomeren ^{88) 107)} vor.

Für das Gemisch sind 3 $\nu_{\text{as}} \text{ N}_3$ -Valenzschwingungen zu erwarten:

trans-Isomeres : 1 B_u

cis -Isomeres : 1 A_1 + 1 B_1 (vgl. cis-Diazido-Komplexe des Platins)

Die Bande bei 2034 cm^{-1} (trans-Isomeres) zeigt eine Schulter bei 2047 cm^{-1} und eine schwache, wenig ausgeprägte bei 2016 cm^{-1} , die dem cis-Isomeren zuzuordnen sind.

Die Azido-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{N}_3)](\text{BF}_4)$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)]_2(\text{BF}_4)_2$ konnten nicht vermessen werden, da der erste in Lösung instabil ist und der zweite zu schlechte Lösungseigenschaften zeigt.

Tabelle 17:

Frequenzen, Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$) und integrale Intensitäten (A) der $\nu_{\text{as } \text{N}_3}$ -Valenzschwingung von Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen (Lösung in CHCl_3).

Verbindung ^{a)}	$\nu_{\text{as } \text{N}_3}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	A · 10 ⁻⁴ ($\text{cm}^{-2}\text{Mol}^{-1}\text{liter}$) ^{b)c)}
1) $\text{cis}(\text{But}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	2064	17,0	12,9
	2046(Sch)		
2) $\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	2062	16,0	12,3
	2034(Sch)		
3) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ^{d)}	2047(Sch)	-	11,2
	2034		
4) $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	2066	-	10,8
	2018		
5) $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_2$			
Brückenazid ^{e)}	2072	14,0	8,77
endständiges Azid	2034		8,74
6) $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_3]_2$			
Brückenazid	2071	-	11,5
endständiges Azid	2033	-	8,90
7) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$	2076	22,8	11,4

a) Für die Überlassung dieser Substanzen danke ich den Kollegen im Arbeitskreis recht herzlich.

- b) Integrale Intensität pro N_3 -Gruppe (vgl. Gleichung 6);
definiert als $A = \frac{2,303}{c} \int \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu} d\nu$.
- c) Sich überschneidende Banden wurden graphisch separiert.
- d) Gemisch des cis- und trans-Isomeren.
- e) Die Bande, die der $\nu_{as} N_3$ -Schwingung der endständigen Azid-Gruppe zugeordnet wird, ist ungewöhnlich breit (2 Banden nahezu gleicher Intensität?).

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 IR-Intensitätsmessungen +)

Die IR-Intensitätsmessungen wurden an einem Doppelstrahl-Gitter-Spektralphotometer IR 12 der Firma Beckman Inst. und/oder IR 325 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

7.1.1 Die variablen Größen des Spektralapparates

Die spektrale Spaltbreite (in cm^{-1}) wird aus der mechanischen Spaltbreite (in cm) und dem Auflösungsvermögen¹²⁷⁾ (in cm^{-1}/cm) des Gitters beim Absorptionsmaximum ν_0 der zu vermessenden Bande ermittelt. Alle Spektren werden bei konstanter mechanischer Spaltbreite gefahren. Das Auflösungsvermögen des Gitters ist über den ge-

+)

Ich danke Herrn Dipl. Physiker J. Hönigschmid für viele Ratschläge und wertvolle Diskussionen.

santen Bereich der Bande ($\nu_0 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$) ungefähr konstant.

Die RC-Zeitkonstante (in sec) ⁺⁺⁾ erhält man aus der Beziehung

$$\text{RC-Zeitkonstante} = \frac{\text{"Period" }^{127)} \text{ 128)}}{4,5 \times \text{SB/DB}}$$

Über das SB/DB-Verhältnis ¹²⁷⁾ ist die Verstärkung (gain) festgelegt.

Die "wahren" Registriergeschwindigkeiten ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$) wurden mit einer Stoppuhr ermittelt. Zum Teil sind die Abweichungen gegenüber den angegebenen Geschwindigkeiten ¹²⁷⁾ erheblich.

Der Papiervorschub (Abszissenmaßstab der Spektren) wurde so gewählt, daß die Banden mit möglichst geringem Fehler planimetriert werden konnten.

Alle Spektren wurden Wellenzahl-linear und in Extinktion E

$$(E = \lg(\frac{I_0}{I})_v = \epsilon_v \cdot c \cdot l) \text{ aufgenommen.}$$

7.1.2 Ergebnisse der zur Überprüfung der Schubert'schen Beziehung durchgeführten Untersuchungen

Die Messungen wurden an der $\nu \text{ CO-Valenzschwingung}$ von Molybdänhexacarbonyl in n-Hexan durchgeführt.

Spektralapparat: IR 12 der Firma Beckman Inst.

⁺⁺⁾ Beim IR 325 der Fa. Perkin-Elmer wurde die Federrücklaufgeschwindigkeit (in sec) als RC-Zeitkonstante angenommen. ¹²⁹⁾
Die Verstärkung wurde gemäß der Betriebsanleitung eingestellt.

Tabelle 18:

Variation der RC-Zeitkonstanten und der Registriergeschwindigkeit bei konstanter spektraler Spaltbreite ($Z = 0,25$).^{a)}

RC-Zeit- konstante	Registrier- geschwindigk.	B ^{b)} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)	$\ln(\frac{I_0}{I})_{v_0}$
13,5	2	3,27	4,2	1,35
5,4	5	3,32	4,2	1,34
2,1	13	3,26	4,2	1,35
0,7	40	3,27	4,2	1,34

a) Spektrale Spaltbreite (S): 1,8 cm⁻¹

b) $B = \int \lg(\frac{I_0}{I})_{v_0} dv = c \cdot l \cdot A$ (c.l = konst.)

Tabelle 19:

Variation der spektralen Spaltbreite. RC-Zeitkonstante und Registriergeschwindigkeit wurden frei gewählt ($Z = 0,25$).

RC-Zeit- konstante	Registrier- geschwindigk.	S	B ^{a)} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)	$\ln(\frac{I_0}{I})_{v_0}$
1,2	23	1,8	3,40	4,1	1,44
1,4	13	1,2	3,42	3,7	1,59
9,6	1,1	0,7	3,39	3,6	1,61

a) $B = \int \lg(\frac{I_0}{I})_{v_0} dv = c \cdot l \cdot A$ (c.l = konst.)

Tabelle 20:

Variation der Registriergeschwindigkeit (ν). RC-Zeitkonstante (0,7 sec) und spektrale Spaltbreite ($1,8 \text{ cm}^{-1}$) wurden konstant gehalten. Bei $\nu = 40 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ ist die Schubert'sche Beziehung erfüllt.

Registrier- geschwindigk.	C (Mol/litr)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$\lg(\frac{I_0}{I})_{\nu}$	$A \cdot 10^{-5}$ a) ($\text{cm}^{-2} \text{ Mol}^{-1} \text{ litr.}$)
a) 80	$0,733 \cdot 10^{-3}$	4,3	0,355	2,76
40	$0,733 \cdot 10^{-3}$	4,1	0,384	2,83
20	$0,733 \cdot 10^{-3}$	4,1	0,385	2,83
b) 80	$1,155 \cdot 10^{-3}$	4,3	0,550	2,81
40	$1,155 \cdot 10^{-3}$	4,0	0,591	2,83
40	$0,597 \cdot 10^{-3}$	4,1	0,308	2,70
8	$0,597 \cdot 10^{-3}$	4,0	0,313	2,68
40	$0,896 \cdot 10^{-3}$	4,1	0,460	2,80
3,2	$0,896 \cdot 10^{-3}$	4,0	0,476	2,75

$$a) A = \frac{1}{c \cdot l} \int \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu} d\nu$$

7.1.3 Aufnahme der Spektren

Das Verhältnis der spektralen Spaltbreite (S) zur Halbwertsbreite der Bande $\Delta\nu_{1/2}$ betrug

bei der ν CO-Valenzschwingung der Rh- und Ir-Komplexe

und der ν CN-Valenzschwingung der Pt-Komplexe $\sim 1/15$,

bei der $\nu_{as} N_3$ -Valenzschwingung der Pt- und Pd-Komplexe $\sim 1/30$.

Die übrigen Registrierbedingungen wurden so festgelegt, daß sie der Schubert'schen Beziehung genügen, und daß das Signal/Rauschverhältnis ein möglichst fehlerfreies Planimetrieren des Kurvenzuges zuläßt.

Sämtliche Proben wurden in verdünnter Lösung vermessen ($C \sim 10^{-3}$ Mol/litr). Fehler bei der Konzentrationsbestimmung: 0,5 %. Als Lösungsmittel diente spektroskopisch reines, sorgfältig getrocknetes, N_2 -gesättigtes $CHCl_3$.

Bei luftempfindlichen Substanzen wurde die Küvette vor der Messung mit Stickstoff gespült und die Lösung dann mit Stickstoff in die Meßzelle hineingedrückt. ¹³⁰⁾

Um zu prüfen, ob sich die Substanz in $CHCl_3$ zersetzt, wurde nach einer Messung die gefüllte Küvette drei bis vier Stunden im Strahlengang des IR-Apparates gelassen und die Bande dann abermals gefahren. Die Zersetzung betrug in dieser Zeit bei allen Substanzen maximal 3 - 5 % (abgeschätzt aus der Maximaextinktion $(\lg \frac{I_0}{I})_{\nu_0} \sim c \cdot l$).

Um Assoziationen bzw. Dissoziationen ausschließen zu können, wurde die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für alle Substanzen in dem relevanten Konzentrationsbereich überprüft. Als Küvetten dienten versiegelte CS_2 -dichte Lösungsmittelküvetten mit NaCl-Fenstern der Firma Perkin-Elmer der Schichtdicke 0,2, 0,5 und 1,0 mm. Die genaue Schichtdicke wurde in regelmäßigen Abständen nach der Interferenzmethode ¹⁾ bestimmt. Fehler: $\pm 0,5$ %.

Die Schichtdicken der Küvetten bzw. die Konzentration der Lösung wurde so gewählt, daß die Banden in einem Bereich von 20 - 60 % "Durchlässigkeit" lagen. ¹⁾

Von jeder Substanz wurden 5 - 7 Spektren bei verschiedener Konzentration, aber gleicher Schichtdicke registriert. Das Lösungsmittel wurde nicht kompensiert, sondern in der gleichen Küvette unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

Die Bandenfläche innerhalb der Integrationsgrenzen $\nu_0 \pm 3\Delta\nu_{1/2}$

wurde mit

einem Planimeter und/oder

einem Disc-Integrator mit Drucker +)

ermittelt.

Der Disc-Integrator wurde von der Firma Beckman Inst. an das IR 12 angeschlossen. Die Verwendbarkeit dieses Integrators zur Flächenbestimmung isolierter IR-Banden wurde bei verschiedenen Registriergeschwindigkeiten und unterschiedlichem Signal/Rausch-Verhältnis getestet. Die Ergebnisse zeigten, daß der Fehler in der Flächenbestimmung kleiner $\pm 2\%$ ist. Besonders bei ungünstigem Signal/Rausch-Verhältnis ist der halbautomatische Integrator zur Flächenbestimmung besser geeignet als das Planimeter.

Die erhaltene Fläche wurde mit Hilfe einer Einheitsfläche normiert. Flügelkorrekturen wurden nicht durchgeführt (vgl. 2.5).

Aus den für die einzelnen Konzentrationen ermittelten integralen Intensitäten wurde das arithmetische Mittel gebildet.

Der Fehler (maximale Abweichung vom Mittelwert; besonders stark streuende Werte wurden nicht berücksichtigt) beträgt für die integrale Intensität der ν CO-Valenzschwingung der Ir(I)- und Rh(I)-Komplexe und der ν CN-Valenzschwingung der Pt(II)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CN}$) $\pm 3\%$; für die Pt(II)-Verbindungen mit den anionischen Liganden $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und J beträgt der Fehler ungefähr $\pm 5\%$, da wegen der geringen Löslichkeit der Komplexe nur mit sehr kleinen Konzentrationen gearbeitet werden konnte.

+)

Disc Inst. Model 610 Automatic Printer

Bei sich überlappenden Banden, z. B. den $\nu_{as N_3}$ -Valenzschwingungen der dimeren Azido-Komplexe (Tab. 17), die graphisch separiert wurden, beträgt der Fehler bis zu $\pm 10 \%$.

Um die beiden ν CN-Valenzschwingungen im Gemisch $(Ph_3P)_2Pt(CN)X$ ($X = H, D$) (siehe Tab. 4) separieren zu können, wurde die Konzentration des Hydrido-Cyano-Komplexes anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestimmt.

Die Extinktion ($\lg(\frac{I_0}{I}) \sim c \cdot l$) der ν CN_H-Schwingung ($H =$ Hydrido-Komplex) des Gemisches wurde bei

$\nu_0 + n \Delta \nu_{1/2}$ ($n = 0, 1, 2$) bestimmt und mittels Eichkurven, erstellt aus der ν CN_H-Schwingung des reinen Hydrido-Cyano-Komplexes $(Ph_3P)_2Pt(CN)H$, die Konzentration ermittelt. Die Fläche der beiden ν CN-Banden des Gemisches (F_{ges}) wurde planimetriert und die aus der Konzentration berechnete Fläche der ν CN_H-Bande (F_H) davon subtrahiert ($F_D = F_{ges} - F_H$) ($D =$ Deuterido-Komplex). Die integrale Intensität der ν CN_D-Schwingung (A_D) ergibt sich dann aus $A_D = \frac{F_D}{c \cdot l}$. Der Fehler beträgt ungefähr $\pm 7 \%$.

Einige Substanzen wurden mehrfach hergestellt und vermessen, wobei keine Abweichung der integralen Intensität innerhalb der Fehlergrenzen festgestellt wurde. Eine Reihe von Substanzen wurde sowohl am IR 12 der Firma Beckman Inst. als auch am IR 325 der Firma Perkin-Elmer vermessen. Für die Doppelmessungen wurden die gleichen Küvetten bei gleicher Füllung verwendet. Die integralen Intensitäten waren innerhalb der Fehlergrenze gleich, jedoch waren die am IR 325 gemessenen Werte etwas kleiner ($\sim 2 \%$).

Frau S. Vogler und Herrn cand. chem. W. Schulz danke ich für ihre Mitarbeit sehr herzlich.

7.2 Darstellung der beschriebenen Komplexe ⁺⁾

7.2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Versuche wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die frisch destillierten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre bzw. Schlenkkolben.

Die Aufnahme der Schwingungsspektren ⁺⁺⁾ erfolgte mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer Modell 325; Übersichtsspektren im NaCl-Gebiet wurden an einem Perkin-Elmer Infracord Modell 137 gefahren.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian Modell 60, die ³¹P-NMR-Spektren mit einem Varian HA 100 Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

Molekulargewichte wurden osmotrisch (Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer), Dipolmomente in Benzol nach der Methode von Guggenheim erhalten.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem Gefäß mit Platin-Elektroden.

C, H und N wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München, andere Elemente (P, Ir, Rh) von E. Pascher, Bonn, Buschstraße 54, quantitativ bestimmt.

⁺⁾ Den Lehramtskandidaten für Chemie, H. Lohmeier und K. H. Lechler, danke ich für ihre Mitarbeit sehr herzlich.

⁺⁺⁾ Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Frau G. Hannatschek.

7.2.2 Planare d⁸-Komplexe des Iridiums vom Typ (Ph₃P)₂Ir(CO)X
(X = anionischer Ligand)

Die Ausgangsverbindung (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl ¹³¹⁾ wurde in sehr guter Ausbeute nach der Methode von Collman und Wang erhalten.

a) Darstellung von (Ph₃P)₂Ir(CO)X (X = Br, J, NCO, NCS, N₃, Succinimid, Phthalimid, NCC(CN)₂, NCN(CN), NCNH)

780 mg (1 mMol) (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl werden in 80 ml THF gelöst. Die Lösung wird mit einem 10fachen Überschuß des entsprechenden Salzes MX (M = Na, K, Li) und 20 ml Äthanol, um die Löslichkeit des Salzes zu erhöhen, versetzt. Das heterogene Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der gelbliche Rückstand in 100 - 200 ml Benzol aufgenommen. Das gelbe Filtrat wird eingeeengt und mit Pentan versetzt. Der farblose Rückstand (überschüssiges Salz und MCl) wird verworfen. Das mikrokristalline Produkt wird mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt kann aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert werden. Analysenwerte siehe Tab. 21.

b) Cyano-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)

Zu einer Lösung von 780 mg (1 mMol) (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl in 50 ml Benzol werden 2 g (30 mMol) Kaliumcyanid (KCN), suspendiert in 100 ml Äthanol, gegeben. Unter Lichtausschluß wird das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie unter a) aufgearbeitet. Der orangegelbe, feinkristalline Niederschlag wird mit viel Äthanol gewaschen,

um ein in Alkohol lösliches Nebenprodukt herauszulösen und im Hochvakuum getrocknet. Dipolmoment: $\mu = 2,90$ Debye. Analysenwerte siehe Tab. 21.

Bei dieser Synthese des Cyano-Komplexes treten häufig Schwierigkeiten auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte.

Die Reaktion ist trotz gleicher Bedingungen manchmal unvollständig. Das isolierte Produkt enthält neben $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN})$ noch die Ausgangsverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$. Eine Trennung des Gemisches ist sehr schwierig.

Bei längerer Reaktionszeit entfärbt sich die orange-farbene Reaktionslösung manchmal sehr schnell (autokatalytisch?). Aus dem farblosen Rückstand läßt sich neben KCN und KCl nur noch Triphenylphosphin (Schmelzpunkt, IR-Spektrum) isolieren.

c) μ -Carbodiimido-bis(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)

Zu einer Lösung von 780 mg (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ in 80 ml THF werden 2,6 g (30 mMol) Dinatriumcyanamid (ungereinigtes technisches Produkt) in 50 ml Acetonitril gegeben. Die gelbe Suspension wird bei Raumtemperatur 24 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt. Die Lösungsmittel werden unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird in 80 ml Benzol aufgenommen. Das gelbe Filtrat wird mit 100 mg Triphenylphosphin versetzt und etwa bis zur Hälfte eingeengt. Bis zu 50 ml CH_3CN werden dann langsam hinzugefügt. Bei beginnender Trübung wird die Lösung gekühlt und anschließend filtriert. Der schmutzig-gelbe Rückstand wird verworfen. Das klare

Filtrat wird weiter eingeeengt. Das kristalline, leuchtend gelbe Produkt wird mit CH_3CN gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Durch wiederholtes Einengen der Mutterlauge und Zugabe von CH_3CN kann die Ausbeute ($\sim 40\%$) noch gesteigert werden. Das Rohprodukt kann aus triphenylphosphinhaltigem Benzol/ CH_3CN umkristallisiert werden. Analysenwerte siehe Tab. 21.

7.2.3 Darstellung der Additionsverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ -Olefin ⁶⁸⁾
(Olefin = Tetracyanoäthylen, Fumarsäuredinitril, Acrylnitril)

Der Iridium(I)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ bzw. der Rhodium(I)-Komplex ⁺⁾
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ (X = anionischer Ligand; vgl. Tab. 6 - 8) wird in wenig Benzol gelöst und mit einem fünffachen Überschuß des entsprechenden Olefins versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur ca. 1 Stdn. gerührt. In der Kälte wird der Niederschlag abfiltriert ⁺⁺⁾ und mit Benzol gewaschen.

Die TCNE- und FDN-Addukte können aus CH_2Cl_2 /Pentan bei Zugabe des entsprechenden Olefins umkristallisiert werden.

Das TCNE-Addukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3 \cdot \text{TCNE}$ wurde nur bei erniedrigter Temperatur ($\sim 10^\circ\text{C}$) in reiner Form erhalten. Analysenwerte siehe Tab. 22.

⁺⁾ Die Rhodium(I)-Komplexe reagieren nur mit TCNE.

⁺⁺⁾ Die Acrylnitril-Addukte sind bei Raumtemperatur instabil (vgl. Tab. 8) und zerfallen in die Ausgangskomponenten.

Tabelle 21:

Analysenwerte der dargestellten Iridium(I)-Komplexe vom Typ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$

X	C		H		N		Molgew.	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef. a)
Cl	56,96	56,64	3,88	3,98	-	-	780,3	752
Br	53,89	53,57	3,67	3,29	-	-	824,7	-
J	50,98	50,98	3,47	3,02	-	-	871,7	-
NO	58,01	57,68	3,84	4,11	1,78	1,85	786,8	-
NCS	56,85	55,99	3,77	3,88	1,74	1,68	802,9	-
N ₃	56,47	56,08	3,84	4,02	5,33	5,49	786,8	772
CN	59,21	59,07	3,92	4,29	1,82	1,76	770,8	818
Succinimid	58,42	58,39	4,07	4,13	1,66	1,59	843,0	843
Phthalimid	60,67	60,23	3,85	3,61	1,57	1,49	890,9	890 c)
NC(CN) ₂	58,99	58,20	3,62	3,55	5,03	5,02	834,9	854
NCN(CN)	57,77	57,41	3,73	4,27	5,18	5,10	810,8	790
NCNH	58,08	57,08	3,98	4,06	3,56	3,54	785,8	794
NCN ₃ Ir(CO)(PPh ₃) ₂	58,89	59,47	3,95	4,02	1,83	1,98	1529,6	1200 b)

a) in CHCl_3

b) in Benzol

c) Einwage 6,28 mg/ml; bei größerer Einwage (15 - 25 mg) wird ein Molgewicht von 950 gefunden⁸⁰ (teilweise Assoziation!).

Tabelle 22:

Analysenwerte der dargestellten Additionsverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$. Olefin

Verbindung	C		H		N		Molgew. ber.
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$	58,79	59,09	3,36	3,60	7,79	7,80	898,9
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$	56,86	57,06	3,32	3,57	6,17	5,98	908,4
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3 \cdot \text{TCNE}$	56,44	56,00	3,31	3,43	10,72	10,59	914,9
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	67,64	67,86	4,10	4,32	7,89	7,67	887,8
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	62,73	63,14	3,67	3,47	8,22	8,37	852,2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$	63,06	62,26	3,69	3,82	6,84	6,94	832,3
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO} \cdot \text{TCNE}$	64,01	64,12	3,66	3,48	8,48	8,11	825,7
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO} \cdot \text{FDN}$	58,34	57,71	3,78	3,66	4,71	4,67	864,9
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3 \cdot \text{FDN}$	56,94	57,22	3,73	3,72	8,10	7,84	864,9

+) Nach Umkristallisieren des Adduktes aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ enthält die Verbindung nach der Analyse 1/2 Mol CH_2Cl_2 pro Rhodium.

7.2.4 Darstellung der TCNE-Addukte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$
aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{X} = \text{NO}, \text{N}_3$; $\text{M} = \text{Rh},$
 $\text{X} = \text{N}_3$) und TCNE

a) Cyano(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis(triphenylphosphin)-
iridium

200 mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})$ werden in 40 ml Benzol gelöst und 160 mg (1,2 mMol) TCNE in 20 ml Äthanol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Aus der braunen Lösung fällt ein schwach gelber Niederschlag aus, der mit Äthanol und Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ (898,9)

ber.:	C	58,79	H	3,36	N	7,79
gef.:		59,15		3,41		7,42

Zur benzolischen Lösung von 100 mg (0,13 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ werden 40 mg (0,31 mMol) TCNE und 20 ml Äthanol hinzugefügt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der überwiegend aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3 \cdot \text{TCNE}$ (IR-Spektrum) besteht. Die Suspension wird ca. 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das schwach gelbe, mikrokristalline Produkt abfiltriert, mit Äthanol und Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ (898,9)

ber.:	C	58,79	H	3,36	N	7,79
gef.:		58,34		3,49		7,99

b) Cyano-(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis(triphenylphosphin)-rhodium

Zur benzolischen Lösung von 700 mg (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ wird eine alkoholische Lösung von 320 mg (2,5 mMol) TCNE getropft. Die gelbe Lösung wird vier Stdn. gerührt und verfärbt sich langsam nach dunkelrot. Der gelbe, feinkristalline Niederschlag wird mit Äthanol und Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung enthält nach der Analyse 1 Mol Benzol pro Rhodiumatom.



ber.:	C	67,64	H	4,10	N	7,89
gef.:		67,29		4,19		7,78

7.2.5 (Cyanovinyl-tetrazolato)-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-rhodium(I)

100 mg (0,15 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$, gelöst in Benzol, und 20 mg (0,2 mMol) Fumarsäuredinitril werden bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Nach Einengen und Zugabe von Pentan fallen gelbe Kristalle aus, die aus Pentan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet werden.



ber.:	C	63,48	H	4,15	N	9,03
gef.:		62,91		4,30		8,86

7.2.6 Umsetzungen mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid(TCNE^-)

Kaliumtetracyanoäthylenid (KTCNE) wurde aus Tetracyanoäthylen und Kaliumjodid in Acetonitril ¹³²⁾ erhalten. Das braungrüne metallisch

glänzende Rohprodukt wurde mehrfach aus warmem Acetonitril umkristallisiert und mit Benzol gewaschen.

Trans-Dinatrium 1.1.2.3.4.4. hexacyanobutendiid (Na_2HCBD) wurde nach Webster ¹¹⁸⁾ aus 1.1.2.2. Tetracyanoäthan (H_2TCNE) ¹²⁴⁾ und einer Natriumhydrid-Mineralöldispersion in Glyme (1.2.Dimethoxyäthan) dargestellt. Das rotorangefarbene Rohprodukt wurde zweimal aus heißem Acetonitril umkristallisiert.

a) μ -Tetracyanoäthylendiido-bis[(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium (I)] (I)

Zu einer Lösung von 1,0 g (1,28 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ in 100 ml THF werden 1,3 g (7,78 mMol) KTCNE in 60 ml Acetonitril gegeben. Die dunkelrote Lösung (KTCNE löst sich in THF/ CH_3CN mit leuchtend roter Farbe) wird bei Raumtemperatur ca. 4 Stdn. gerührt. Die Lösungsmittel werden unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abgezogen und der schwarzbraune Rückstand in 200 ml Benzol aufgenommen. Das dunkelrote Filtrat (der braunschwarze Rückstand wird gesondert aufgearbeitet) wird eingeeengt, ein hierbei ausfallender schwachgelber mikrokristalliner Niederschlag abfiltriert und 50 ml Acetonitril hinzugefügt. In der Kälte erhält man ein mikrokristallines, orangegelbes Pulver, das mit wenig CH_3CN gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Durch wiederholtes Einengen der Mutterlauge und Zugabe von CH_3CN kann die Ausbeute ($\sim 30\%$) noch gesteigert werden. Das Rohprodukt wird aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Zersptk.: $207 - 210^\circ\text{C}$



ber.: C 59,39 H 3,75 N 3,46 P 7,66 Ir 23,7 MG 1617,7
gef.: 59,17 3,83 3,72 8,28 22,9 1613

(I) ist gut löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CH_3CN , Aceton und Benzol.

Die Mutterlauge wird bis zur Trockene eingeeengt und der rotbraune Rückstand in sehr wenig CH_3CN wieder aufgenommen. Der orangefarbene Niederschlag ist ein Gemisch aus (I) und (IIa) (IR-Spektrum).

b) μ -1.1.2.3.4.4.-Hexacyanobutendiido-bis[(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium (I)] (IIa)

Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und KTCNE

Eine Lösung von 300 mg (1,8 mMol) KTCNE und 200 mg (0,26 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ in THF/ CH_3CN wird 90 Std. bei Raumtemperatur gerührt und, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Das mikrokristalline rotorangefarbene Produkt wird mit wenig CH_3CN gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{HCBD}$ (1693,8)

ber.:	C 59,56	H 3,57	N 4,97
gef.:	57,79	3,53	5,18

Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und trans- Na_2HCBD

600 mg (0,77 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ werden in 100 ml Benzol und 90 ml CH_3CN gelöst. Nach Zugabe von 320 mg (1,28 mMol) trans- Na_2HCBD wird die rote Suspension 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der dunkelrote Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Das rote Filtrat (das in CH_2Cl_2 unlösliche Na_2HCBD wird verworfen) wird eingeeengt und mit 10 ml CH_3CN versetzt. Das mikrokristalline Rohprodukt wird mit wenig CH_3CN gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zerspkt.: 242 - 244°C.

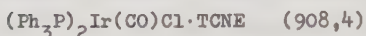


ber.:	C	59,56	H	3,57	N	4,97	MG	1693,8
gef.:		57,87		4,06		4,96		1692

(IIa) ist gut löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CH_3CN , Aceton und Benzol.

c) Chloro(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis(triphenylphosphin)-iridium

Der unter a) beschriebene schwarzbraune Rückstand enthält zum größten Teil das in Benzol unlösliche KTCNE (IR-Spektrum) und KCl. Nach Waschen mit Wasser, Äthanol und Aceton bleibt ein gelbbrauner Rückstand, der aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert wird. Schwachgelbe, mikrokristalline Verbindung.



ber.:	C	56,86	H	3,32	N	6,17
gef.:		56,72		3,35		6,35

Diese Verbindung wurde bereits früher von Baddley ⁶⁸⁾ aus

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ und TCNE erhalten. Das IR-Spektrum zeigt noch eine zusätzliche Bande bei 2076 cm^{-1} , die auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{CN} \cdot \text{TCNE}$ als Verunreinigung hindeutet. In den meisten Fällen wird ein Gemisch aus dem Chloro- und Cyano-TCNE-Addukt isoliert.

d) Cyano(carbonyl)-(tetracyanoäthylen)-bis(triphenylphosphin)-iridium

Der, wie unter a) beschrieben, nach Einengen der benzolischen Lösung ausfallende schwach gelbe Niederschlag wird aus CH_2Cl_2 /Pentan

umkristallisiert.

Dieses TCNE-Addukt ist mit der aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN})$ und TCNE dargestellten Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ identisch.

e) μ -1.1.2.3.4.4.-Hexacyanobutendiido-bis[(carbonyl)bis(tri-phenylphosphin)-rhodium (I)] (IIb)

Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ und KTCNE

Die dunkelrote Lösung von 540 mg (0,78 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ und 540 mg (3,25 mMol) KTCNE in 40 ml THF und 20 ml CH_3CN wird bei Raumtemperatur ca. 50 Stdn. gerührt und, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Die rotorangefarbene, mikrokristalline Verbindung wird aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Schmp.: 231 - 232°C.



ber.:	C	66,58	H	4,00	N	5,55	MG	1515,2
gef.:		66,18		4,19		5,52		1508

(IIb) ist gut löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CH_3CN , Aceton und Benzol.

Nach kürzerer Reaktionszeit wird ein Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ und (IIb) erhalten.

Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ und trans- Na_2HCBD

Eine Lösung von 300 mg (0,44 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ in 50 ml Benzol und 30 ml CH_3CN wird mit 650 mg (2,60 mMol) trans- Na_2HCBD versetzt. Die dunkelrote Suspension wird ca. 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und, wie unter b) beschrieben, aufgearbeitet.



ber.:	C	66,58	H	4,00	N	5,55	P	8,18	Rh	13,6
gef.:		65,97		3,96		5,23		8,57		14,4

f) Cyano-(carbonyl)(tetracyanoäthylen)-bis(triphenylphosphin)-rhodium

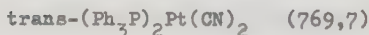
Der in Versuch e) beschriebene braunschwarze Rückstand enthält zum größten Teil das in Benzol unlösliche KTCNE (IR-Spektrum) und KCl. Nach Waschen mit viel Wasser, Acetonitril und Äthanol verbleibt ein schmutziger gelbbrauner Rückstand, der aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert wird. Gelbe mikrokristalline Verbindung, die nach der Analyse 1/2 Mol CH_2Cl_2 pro Rhodium enthält.



ber.:	C	62,73	H	3,67	N	8,22
gef.:		63,11		3,62		8,14

g) Trans-Dicyano-bis(triphenylphosphin)-platin (II)

Zu einer Lösung von 400 mg (0,51 mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ¹³³⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 werden 270 mg (1,62 mmol) KTCNE und 50 ml CH_3CN hinzugefügt. Die gelbe Lösung verfärbt sich rasch rot und wird bei Raumtemperatur 12 Stdn. gerührt. Ein farbloser Niederschlag wird abfiltriert (KCl). Das Filtrat wird eingeeengt. In der Kälte erhält man ein weißes Pulver, das mit CH_3CN gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.



ber.:	C	59,03	H	3,94	N	3,64
gef.:		58,59		4,21		3,44

7.2.7 Umsetzungen mit 1.1.2.2. Tetracyanoäthan (H_2TCNE)

a) Trans-Hydrido-cyano-bis(triphenylphosphin)-platin (II)

Eine frisch filtrierte Lösung von 400 mg (0,32 mMol) $Pt(PPh_3)_4$ in Toluol wird mit 20 mg (0,15 mMol) H_2TCNE ¹²⁴⁾ versetzt.

Die gelborange Lösung entfärbt sich langsam, wird 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann eingeeengt. Die farblose mikrokristalline Verbindung wird im Hochvakuum getrocknet.

$trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)H$ (746,7)

ber.:	C	59,51	H	4,19	N	1,88
gef.:		59,12		4,49		1,71

b) Hydrido -dichloro- (carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium

200 mg (0,25 mMol) $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ werden in Benzol gelöst, mit 40 mg (0,3 mMol) H_2TCNE versetzt und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 48 Stdn. gerührt. H_2TCNE ist in Benzol schwer löslich. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen.

$(Ph_3P)_2Ir(CO)HCl_2$ (816,7)

ber.:	C	54,41	H	3,83
gef.:		54,71		3,96

Das Filtrat wird eingeeengt und mit etwas Pentan versetzt. Die farblosen Kristalle werden mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet. Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist mit dem Spektrum von

$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \cdot TCNE$ identisch. Der Komplex ist allerdings mit $(Ph_3P)_2Ir(CO)HCl_2$ verunreinigt. Aus der Mutterlauge läßt sich neben $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \cdot TCNE$ keine weitere Verbindung isolieren.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 W. Brügel
"Einführung in die Ultrarotspektroskopie"
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957
- 2 K.S. Seshadri und R.N. Jones
Spectrochim. Acta 19(1963) 1013
- 3 W. Beck und R.E. Nitzschmann
Z. Naturforsch. 17 b (1962) 577
- 4 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl
Angew. Chem. 77 (1965) 719
- 5 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl
Chem. Ber. 99 (1966) 3721
- 6 K. Noack
Helv. Chim. Acta 45 (1962) 1847
- 7 T. L. Brown und D.J. Darensbourg
Inorg. Chem. 6 (1967) 971
- 8 D.J. Darensbourg und T.L. Brown
Inorg. Chem. 7 (1968) 959
- 9 J.H. Jones
Inorg. Chem. 2 (1963) 777
- 10 E.B. Wilson, J.C. Decius und P.C. Cross
"Molecular Vibrations"
McGraw-Hill, New York 1955
- 11 M.W. Wolkenstein
"Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle"
B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1960
- 12 S.F.A. Kettle und I. Paul
"Infrared Intensities of Metal Carbonyl Stretching
Vibrations"
Advances in Organometallic Chemistry Vol. 10, 1972
Academic Press, New York-London

- 13 D.A. Ramsay
J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 72
- 14 A. Cabana und C. Sandorfy
Spectrochim. Acta 16 (1960) 335
- 15 E.B. Wilson und A.J. Wells
J. Chem. Phys. 14 (1946) 578; 15 (1947) 157
- 16 D.G. Bourgin
Phys. Rev. 29 (1927) 794; 32 (1928) 237
- 17 C. Oetker
Diplomarbeit Universität München 1969
- 18 I. Rossi, A. Levy und C. Haeusler
Can. J. Chem. 46 (1968) 2103
- 19 M. Schubert
Experim. Techn. d. Physik VI, 1958, Heft 5
- 20 J.T. Shimozawa und M.K. Wilson
Spectrochim. Acta 22 (1966) 1591
- 21 J. Morcillo, J. Herranz und M.J. de la Cruz
Spectrochim. Acta 15 (1959) 497
- 22 R.S. Mulliken
Rev. Mod. Phys. 4 (1932) 1
- 23 W. Moffit
Proc. Roy. Soc. (London) A 196 (1949) 524
- 24 B.J. Ransil
Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 245
- 25 D.R. Armstrong und P.G. Perkins
J. Chem. Soc. A (1969) 1044
- 26 C.J. Ballhausen und H.B. Gray
"Molecular Orbital Theory"
W.A. Benjamin, INC. 1965 New York-Amsterdam

- 27 J.J. Alexander und H.B. Gray
Coordination Chem. Rev. 2 (1967) 29
- 28 G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure I"
D. van Nostrand Company, INC. 1961
- 29 G.W. Bethke und M.K. Wilson
J. Chem. Phys. 26 (1957) 1118
- 30 W.A.G. Graham und F.G.A. Stone
J. Inorg. Nuclear Chem. 3 (1956) 164
- 31 D.A. Seanor und C.H. Amberg
J. Chem. Phys. 42 (1965) 2967
- 32 G.A. Olah, W.S. Tolgyesi, S.J. Kuhn, M.E. Moffatt,
I.J. Bastien und E.B. Baker
J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 1328
G.A. Olah und M.B. Comisarow
J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 4442
- 33 H. Siebert
"Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
Anorganischen Chemie"
Springer Verlag 1966
- 34 L.A. Young und W.J. Eachus
J. Chem. Phys. 44 (1966) 4195
- 35 L.M. Haines und M.H.B. Stiddard
"Vibrational Spectra of Transition Metal Carbonyl Complexes"
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Vol.12,1969
Academic Press, New York und London
- 36 W.R. Manson und H.B. Gray
J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 5721
- 37 F.A. Cotton und C.B. Harris
Inorg. Chem. 6 (1967) 369
- 38 F. Basolo und R.G. Pearson
"Mechanisms of Inorganic Reactions"
John Wiley and Sons INC., New York 1967

- 39 B.R. Hollebone
J. Chem. Soc. A (1971) 3021
- 40 D.F. Gutterman und H.B. Gray
Inorg. Chem. 11 (1972) 1727
- 41 K.G. Caulton und R.F. Fenske
Inorg. Chem. 7 (1968) 1273
- 42 D.J. Darensbourg und C.L. Hyde
Inorg. Chem. 10 (1971) 431
- 43 A. Poletti, A. Foffani und R. Cataliotti
Spectrochim. Acta 26 A (1970) 1063
- 44 W.D. Horrocks und R.G. Taylor
inorg. Chem. 2 (1963) 723
W. Beck und K. Lottes
Chem. Ber. 98 (1965) 2657
- 45 D.J. Darensbourg
Inorg. Chem. 11 (1972) 1727
- 46 R.F. Fenske und R.L. DeKock
Inorg. Chem. 9 (1970) 1053
- 47 W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer
und K. Feldl
Chem. Ber. 100 (1967) 2335
- 48 H.H. Schmidtke und G. Garthoff
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 1317
- 49 A.B. Wood und B. Buckingham
Spectrochim. Acta 26 A (1970) 465
- 50 D.M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt und A.D. Westland
J. Chem. Soc. (1964) 735

- 51 P. Uguagliati und W.H. Baddley
J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 5446
- 52 G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure II"
D. van Nostrand Company, INC. 1961
- 53 L. Vaska
J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 4100
- 54 H.D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J.M. Smith
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 2844
P.S. Braterman, R.W. Harrill und H.D. Kaesz
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 2851
- 55 J.K. Wilmhurst
J. Chem. Phys. 28 (1958) 733
- 56 L. Vaska und J. Peone jr.
Chem. Commun. (1971) 418
- 57 F.A. Cotton und G. Wilkinson
"Anorganische Chemie"
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1967
- 58 W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 7 (1967) 315
- 59 W.H. Baddley
Inorg. Chim. Acta Rev. 2 (1968) 7
- 60 G.L. McClure und W.H. Baddley
J. Organomet. Chem. 27 (1971) 155
- 61 L. Vaska
Accounts Chem. Res. 1 (1968) 335
- 62 S. Carra und R. Ugo
Inorg. Chim. Acta Rev. 1 (1967) 49
W. Strohmeier, R. Fleischmann und T. Onada
J. Organometal. Chem. 28 (1971) 281; 32 (1971) 137

- 63 L. Manojilovic-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers
Discuss. Faraday Soc. 47 (1969) 84
- 64 J.S. Ricci, J.A. Ibers, M.S. Fraser und W.H. Baddley
J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 3489
- 65 M.J.S. Dewar
Bull. Soc. Chim. France 18 (1951) C 79
J. Chatt und L.A. Duncanson
J. Chem. Soc. (1953) 2939
- 66 F.R. Hartley
Angew. Chem. 84 (1972) 657
- 67 B.R. Penfold und W.N. Lipscomb
Acta Cryst. 14 (1961) 589
J. Halpern, W.D. Closson und H.B. Gray
Theoret. Chim. Acta 4 (1966) 174
- 68 W.H. Baddley
J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 4545; 90 (1968) 3705
- 69 W. Strohmeier und R. Fleischmann
Z. Naturforsch. 24 b (1969) 1217
- 70 L. Vaska und R.E. Rhodes
J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 4970
- 71 L. Vaska
Science 140 (1963) 809
P.B. Chock und J. Halpern
J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 3511
- 72 J.H. McGinnety, R.J. Doedens und J.A. Ibers
Inorg. Chem. 6 (1967) 2243
- 73 J. Chr. Weis
Dissertation Universität München 1972
- 74 J.S. Griffith
Proc. Roy. Soc. A 235 (1956) 23

- 75 C. Oetker
Dissertation Universität München 1972
- 76 D.M. Adams
"Metal-Ligand and Related Vibrations"
Edward Arnold, London (1967) S. 94 ff
- 77 L.J. Bellamy
"Infrared Spectra of Complex Molecules" 1968 S. 64 ff
London, Methuen & Co Ltd. New York John Wiley & Sons Inc.
- 78 E. Schier
Dissertation Universität München 1972
- 79 N.P. Slappert und D.A. Thornton
J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 2933
- 80 W.Beck, K. Feldl, R. Schlodder und K. Schorpp
Chem. Ber. in Druck
- 81 W.H. Baddley und M. Lenarda
J. Organometal. Chem. 39 (1972) 217
- 82 W. Beck und W.P. Fehlhammer
MTP International Rev. of Science,
Inorg. Chem. Ser. 1, Vol. 2, 253
- 83 H. Köhler und W. Beck
Z. anorg. allgem. Chemie 359 (1968) 241
- 84 Y.M. Chow
Inorg. Chem. 10 (1971) 1938
- 85 J.H. Enemark und R.H. Holm
Inorg. Chem. 3 (1964) 1516
- 86 M. Kuhn und R. Mecke
Chem. Ber. 94 (1961) 3010
- 87 S.T. King und J.H. Store
J. Chem. Phys. 54 (1971) 1289
- 88 H. Bock
Dissertation Universität München 1970

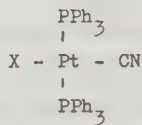
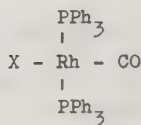
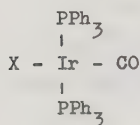
- 89 U. Wannagat und J. Rump
Monatshefte für Chemie 94 (1963) 588
- 90 S.K. Deb und A.D. Yoffe
Trans. Farad. Soc. 55 (1959) 106
- 91 M. Davies und W.J. Jones
Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 1454
- 92 F. Kurzer und F. Douraghi-Zadeh
Chem. Rev. 67 (1967) 107
- 93 L. Kahovec und K.W.F. Kohlrausch
Z. physik. Chem. Leipzig B 37 (1937) 421
- 94 R.A. Forder und G.M. Sheldrick
Chem. Commun. (1970) 1023
- 95 E.A.V. Ebsworth und M.J. Mays
Spectrochim. Acta 19 (1963) 1127
- 96 K.H. von Werner
Dissertation Universität München 1972
- 97 M. Herberhold
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 305
- 98 W.H. Baddley und L.M. Venanzi
Inorg. Chem. 5 (1966) 33
- 99 M.F. Rettig und R.M. Wing
Inorg. Chem. 10 (1971) 1676
- 100 A.L. Crumbliss und F. Basolo
Inorg. Chem. 10 (1971) 1676
- 101 E. Adman, M. Rosenblum, S. Sullivan und T.N. Margulis
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 4540
- 102 R.L. Brandon, J.H. Osieki und A. Ottenberg
J. Org. Chem. 31 (1966) 1214
- 103 J.W. Fitch und J.J. Lagowski
Inorg. Chem. 4 (1965) 864

- 104 S.R. Su, J.A. Anna und A. Wojcicki
J. Organometal. Chem. 21 (1970) P 21
- 105 S.R. Su und A. Wojcicki
J. Organometal. Chem. 31 (1971) C 34
- 106 J. Ashley-Smith, W. Green und D.C. Wood
J. Chem. Soc. A (1970) 1847
- 107 P.H. Kreutzer
Dissertation Universität München 1971
- 108 K. Schorpp
Dissertation Universität München 1972
- 109 M.S. Fraser, G.F. Everitt und W.H. Baddley
J. Organometal. Chem. 35 (1972) 403
- 110 R.N. Scott, D.F. Shriver und D.D. Lehman
Inorg. Chim. Acta 4 (1970) 73
- 111 T.L. Crains und B.C. McKusick
Angew. Chem. 73 (1961) 520
- 112 W.J. Bland, J. Burgess und R.D.W. Kemmitt
J. Organometal. Chem. 14 (1968) 201
- 113 C.L. Dickinson, D.W. Wiley und B.C. McKusick
J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 6132
- 114 O.W. Webster, W. Mahler und R.E. Benson
J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 3678
- 115 E. Maverick, E. Goldish, J. Bernstein, K.N. Trueblood,
S. Swaminathan und R. Hoffmann
J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 3364
- 116 P. Uguagliati, G. Degeganello, L. Busetto und U. Belluco
Inorg. Chem. 8 (1969) 1625
- 117 C.L. Dickinson, D.W. Wiley und B.C. McKusick
J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 6132

- 118 O.W. Webster
J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 2898
- 119 J. Kroner
Universität München, unveröffentlicht
- 120 D.E. Paul, D. Lipkin und S.I. Weissman
J. Amer. Chem. Soc. 78 (1958) 116
- 121 W. Krimse
"Carbene Chemistry", Academic Press, New York
- 122 B.J. Argento, P. Fitton, J.E. McKeon und E.A. Rick
Chem. Commun. (1969) 1427
- 123 R. Ugo
Coord. Chem. Rev. 3 (1968) 319
- 124 W.J. Middleton, R.E. Heckert, E.L. Little und C.G. Krespan
J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 2783
- 125 L. Vaska und J.W. DiLuzio
J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 2784; 84 (1962) 679
- 126 L. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta
J. Chem. Soc. (1965) 6974
- 127 Beckman Inst., Instruction Manual, IR 12 Infrared
Spectrophotometer
- 128 J. Hönigschmid, persönl. Mitteilung
- 129 Perkin-Elmer, IR-Spektrophotometer 325
Beschreibung und Bedienungsanleitung
- 130 R.E. Nitzschmann
Dissertation Technische Hochschule München 1964
- 131 J.P. Collman und J.W. Kang
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 844
- 132 O. W. Webster, W. Mahler und R.E. Benson
J. Org. Chem. 25 (1960) 1470
- 133 K.A. Jensen
Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936) 225

9. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die integralen Intensitäten der ν CO- und ν CN-Valenzschwingung der planaren d^8 -Komplexe



vermessen, um Aufschluß über die Metall-X Bindung (X = Halogenide, Pseudohalogenide, Imide) zu erhalten.

- Die integralen IR-Intensitäten in den hier untersuchten Komplexen sind gegenüber Änderungen des anionischen Liganden X wesentlich empfindlicher als die Frequenzen der entsprechenden Schwingungen.
- Zwischen dem Gang der Intensitäten und dem Gang der Frequenzen besteht offensichtlich kein Zusammenhang.
- Die Abstufung der integralen Intensitäten läßt sich in erster Näherung mit dem π -Donor- bzw. Akzeptor-Vermögen der anionischen Liganden erklären. Die Halogenid- und Pseudohalogenid-Liganden können somit relativ zueinander nach ihren π -Akzeptor- bzw. Donor-Eigenschaften geordnet werden. In der Reihe



nimmt das π -Donor-Vermögen der Anionen zu.

- d) Die im Vergleich zur CO-Streckschwingung wesentlich kleinere Intensität der CN-Streckschwingung beweist das geringere π -Akzeptorvermögen der Cyanid-Gruppe gegenüber dem CO-Liganden.
- e) Die Gegenüberstellung der für einzelne Liganden an verschiedenen Metallen ermittelten π -Parameter zeigt, daß die Abstufung - unabhängig vom Metall - stets die gleiche ist, die Größe jedoch von Metall zu Metall recht stark variiert.

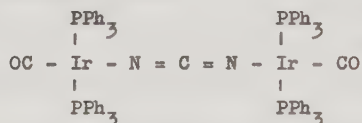
Als mögliche Ursache dafür ist vor allem die Koppelung der

ν CN- bzw. ν CO-Valenzschwingung mit Schwingungen gleicher Rasse der in trans-Stellung stehenden Anionen (ν CN, ν_{as}^{NCS} , ν_{as}^{NCO} u.a.) verantwortlich. Am Beispiel der trans-Hydrido- und Deuterido-cyano-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-Komplexe kann gezeigt werden, daß die Koppelung zweier Schwingungen sowohl die Lage wie auch die Intensität stark beeinflußt (Fermi-Resonanz).

Die hier untersuchten planaren Komplexe des Iridiums addieren leicht

π -acide Olefine wie Tetracyanoäthylen, Fumarsäuredinitril und Acrylnitril. Die Stabilität der Olefin-Addukte wird mit zunehmender Intensität der ν CO-Schwingung der Ausgangskomplexe größer. Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß über die integralen Intensitäten der ν CO-Valenzschwingung Informationen über die π -Elektronendichte am Zentralatom (Lage des d_{π} -Niveaus am Metall) erhalten werden können.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden einige neue Komplexe des Ir(I) vom Typ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Succinimid}, \text{Phthalimid}, \text{NCC}(\text{CN})_2, \text{NCN}(\text{CN}), \text{NCNH}$ und $\text{NCN}-\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$) hergestellt. Die Koordination der ambivalenten anionischen Liganden wird aufgrund der IR- und Raman-Spektren diskutiert. Der zweikernige Iridium-Komplex mit einem NCN-Brückenliganden liegt in der Carbodiimid-Form vor:



Die Umsetzung der Rhodium- und Iridium-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}, \text{N}_3$) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ mit Tetracyanoäthylen (TCNE) liefert die Cyano-TCNE-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).

Die Azido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) reagieren mit Fumarsäuredinitril und Acrylnitril unter Cycloaddition zu Tetrazolato-Komplexen.

Die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid (TCNE^-) führt zu den zweikernigen Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}-\text{HCBd}-\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{HCBd} = 1.1.2.3.4.4$. Hexacyanobutendiid), die auch aus $\text{trans}-\text{Na}_2\text{HCBd}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ zugänglich sind. Mit Iridium wird zusätzlich die dimere Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ erhalten. Bei diesen Reaktionen disproportioniert TCNE^- zu TCNE^{2-} und TCNE . Das freiwerdende TCNE wird komplexgebunden und kann in den isolierten Addukten

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{CN}) \cdot \text{TCNE}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) nachgewiesen werden. Die IR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt, Bindungsverhältnisse und Bildungsweise diskutiert.

Bei der Reaktion des Radikalanions $\text{TCNE}^{\cdot -}$ mit dem isoelektronischen Pt-Komplex $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ erhält man dagegen den Dicyano-Komplex $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$.

LEBENS LAUF

Am 10. September 1943 wurde ich, Rainer Friedrich Schlodder, als Sohn des Oberstleutnants Wilhelm Schlodder und seiner Ehefrau Anna-Marie geb. Nakonz in Proschim, Kreis Spremberg N./L., geboren. Ostern 1950 wurde ich in Wittorf, Kreis Rotenburg/Hann., eingeschult. Im Frühjahr 1954 wechselte ich zum Gymnasium in Rotenburg über und legte dort im Februar 1963 die Reifeprüfung ab.

Nach zweijähriger Dienstzeit bei der Bundeswehr begann ich am 3. Mai 1965 mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Im Mai 1967 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Ich setzte dann im Herbst 1967 mein Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München fort. Dort legte ich im Oktober 1969 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Seit November 1969 arbeite ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Beck an meiner Diplom- (beendet Juli 1970) und Doktorarbeit.

